

Máster en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Trabajo Fin de Master

Oxidación electroquímica del glicerol en medio alcalino sobre nanomateriales de Pt-Rh

Adrián Pardo Jara

París, Julio de 2021



Máster en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Nombre: Adrián Pardo Jara

Año: 2021

Título: Oxidación electroquímica del glicerol en medio alcalino sobre nanomateriales de Pt-Rh.

Tutor/Director: Dr. José Solla Gullón, Ayudante Doctor del Departamento de Química Física e Investigador del Instituto Universitario de Electroquímica de la Universidad de Alicante.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Adrián Pardo Jara', written in a cursive style.

Firma del estudiante

Firma del tutor/director

Agradecimientos

Me gustaría mostrar mis más sinceros agradecimientos a todos los profesores y compañeros que han participado en el master durante este curso, y muy especialmente al Dr. José Solla Gullón, mi director y tutor del que he aprendido todo lo mostrado en este trabajo. Muchas gracias por la formación, por la atención y por la infinita paciencia que has demostrado tener conmigo.

También quiero agradecer el trato y la ayuda recibida por el personal investigador del Instituto Universitario de Electroquímica de la Universidad de Alicante, en especial de Cristina Martínez, Beatriz Ávila, Fran Vidal y Jesús Iniesta. De todos ellos he aprendido algo.

Por último, no puedo dejar de agradecerle a mi familia, en especial a mis padres, el apoyo y el cariño recibido en mis años de formación.

Resumen

La necesidad de una transición ecológica ha llevado al aumento de la producción de biodiesel como sustituto renovable del gasóleo. Sin embargo, la síntesis de este biocombustible, generado mayoritariamente mediante la transesterificación de triglicéridos, lleva consigo la co-generación de grandes cantidades de glicerol (1,2,3-propanotriol).¹

A pesar de que el glicerol puede ser empleado en industrias como la alimentaria, la farmacéutica y la cosmética, se genera en cantidades tan desmesuradas que es necesaria la búsqueda de soluciones que den salida a este subproducto, ya que esto está causando un gran impacto a nivel económico y medioambiental en la biorefinería industrial.

De entre las posibles alternativas que dan solución al problema del glicerol, la de ser empleado en sistemas electroquímicos es especialmente interesante ya que podría utilizarse para dos fines: i) para la generación de productos de alto valor añadido provenientes de su proceso de electrooxidación y ii) para su empleo como combustible para la generación de energía a través de su oxidación electroquímica.^{2,3} Con estas dos perspectivas, la literatura está mostrando un creciente interés en el estudio del proceso de electrooxidación del glicerol y, especialmente, en el uso de metales nobles como catalizadores.^{4,5}

En el presente trabajo se pretende estudiar dicha reacción mediante nanocatalizadores de platino y rodio. Para ello se han sintetizado nanopartículas de composición variable (Pt, Pt₇₅Rh₂₅, Pt₅₀Rh₅₀, Pt₂₅Rh₇₅ y Rh) con las que se han preparado electrodos que han sido caracterizados electroquímicamente y utilizados para el proceso de electrooxidación del glicerol en medio alcalino. La distribución de productos generados en dicho proceso ha sido analizada mediante medidas de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Los resultados obtenidos permiten visualizar cómo varía el mecanismo de la reacción por efecto de la composición atómica de los diferentes nanocatalizadores.

Abstract

The need for an ecological transition has led to an increase in the production of biodiesel as a renewable substitute for diesel. However, the production of this biofuel, which is produced mainly through the transesterification of triglycerides, produces the co-generation of large amounts of glycerol (1,2,3-propanetriol).¹

Glycerol can be used in food, pharmaceuticals and cosmetics industries, but it is generated in such disproportionated quantities that it is necessary to find solutions that give rise to make use of this by-product. It is necessary because glycerol is causing an economic and environmental problem in the industrial biorefinery.

Glycerol can be used in electrochemical systems for two purposes: i) to generate high added value products through the glycerol electrooxidation process and ii) to be used as fuel to generate energy.^{2,3} With these two options, the literature shows a growing interest in the study of the electrooxidation process of glycerol and especially in the use of noble metals as catalysts.^{4,5}

In this project, it is intended to study the electrooxidation reaction of glycerol using platinum and rhodium nanocatalysts. To achieve this objective, nanoparticles of variable composition have been synthesized (Pt, Pt₇₅Rh₂₅, Pt₅₀Rh₅₀, Pt₂₅Rh₇₅ y Rh). For them, electrodes have been prepared, electrochemically characterized and used in the electrooxidation process in alkaline medium. The products generated in the process have been analyzed through high performance liquid chromatography (HPLC). The results obtained show how the reaction mechanism varies due to the effect of the atomic composition of the different nanocatalysts.

Índice

1.	Introducción	1
1.1.	Biodiésel	1
1.2.	Glicerol.....	2
1.3.	Nuevos métodos de aprovechamiento del glicerol	2
1.4.	Aplicaciones de la electrooxidación del glicerol: pilas de combustible y electrolizadores.....	5
2.	Antecedentes del tema	7
3.	Objetivos	9
4.	Descripción de los materiales y procedimientos empleados	9
4.1.	Reactivos utilizados	9
4.2.	Preparación de nanopartículas y tintas catalíticas.....	10
4.3.	Preparación, limpieza y métodos de caracterización.....	12
4.4.	Cronoamperometrías y análisis de las alícuotas	17
5.	Resultados obtenidos.....	18
5.1.	Métodos de limpieza de las superficies	18
5.2.	Caracterización de las nanopartículas por TEM	20
5.3.	Caracterización de los electrodos	21
5.4.	Electrólisis del glicerol en medio alcalino	25
6.	Análisis y discusión de resultados.....	29
7.	Conclusiones	32
8.	Bibliografía.....	32

1.2. Glicerol

El glicerol, o propano-1,2,3-triol, es un compuesto orgánico que presenta 3 grupos hidroxilo, dos primarios y uno secundario. Esto justifica su gran versatilidad reactiva, así como también sus propiedades higroscópicas y su elevada solubilidad en agua y alcoholes. A temperatura ambiente se muestra como un líquido incoloro de carácter viscoso y de sabor dulce. Posee un peso molecular de 92.09 g/mol, una densidad de 1.261 g/cm³ y un punto de ebullición de 290°C.

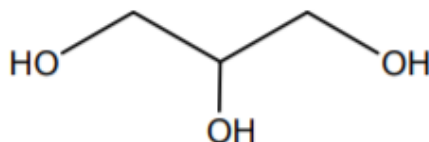


Figura 1.3. Estructura molecular del glicerol.

Este compuesto es muy estable bajo las condiciones típicas de almacenamiento, posee un bajo grado de toxicidad sobre el medio ambiente y es compatible con otros productos químicos, lo que le hace ser un candidato perfecto para ser usado como materia prima.

Las principales aplicaciones del glicerol se centran principalmente en las industrias cosmética, farmacéutica y alimentaria. Así pues, destaca su uso como aditivo (E-422), excipiente de medicamentos, antiséptico, anticongelante, componente fundamental en jabones, cremas y lubricantes e incluso como reactivo para la síntesis de explosivos como nitroglicerina. En la actualidad, las aplicaciones que hacen uso de esta molécula no llegan a cubrir su elevada producción mundial.

1.3. Nuevos métodos de aprovechamiento del glicerol

Como ya se ha visto, el crecimiento de la industria del biodiesel provoca un excedente muy grande de glicerol en el mercado, lo que hace que exista una gran necesidad de aprovecharlo en nuevas aplicaciones y/o de transformarlo hacia productos de mayor valor añadido.

Así pues, a lo largo de la última década se han desarrollado métodos de conversión del glicerol adecuados para sintetizar productos de alto valor añadido. Estos métodos se pueden clasificar en los 3 grandes grupos que se muestran a continuación:

- Biotransformaciones⁷: a través de fermentaciones microbianas se obtienen productos de alto valor añadido como las siguientes moléculas: 1,3-propanodiol, n-butanol, 2,3-butanodiol, ácido cítrico y ácidos grasos poliinsaturados (DHA, EPA).

Estos procesos presentan una alta selectividad, sin embargo, se obtienen bajos ratios de conversión y se requiere de procesos de separación microbiana.

- Conversiones químicas⁸: donde se hace uso del glicerol como reactivo químico. Se llevan a cabo reacciones que dan lugar a productos de gran interés industrial.

En la figura 1.4 se muestran las reacciones de conversión química más interesantes donde, por importancia, destacan 3:

- Proceso de reformado del glicerol para la síntesis de hidrógeno.
- Reacción de hidrogenólisis para la síntesis de propilenglicol.
- Reacción de deshidratación para la síntesis de la acroleína.

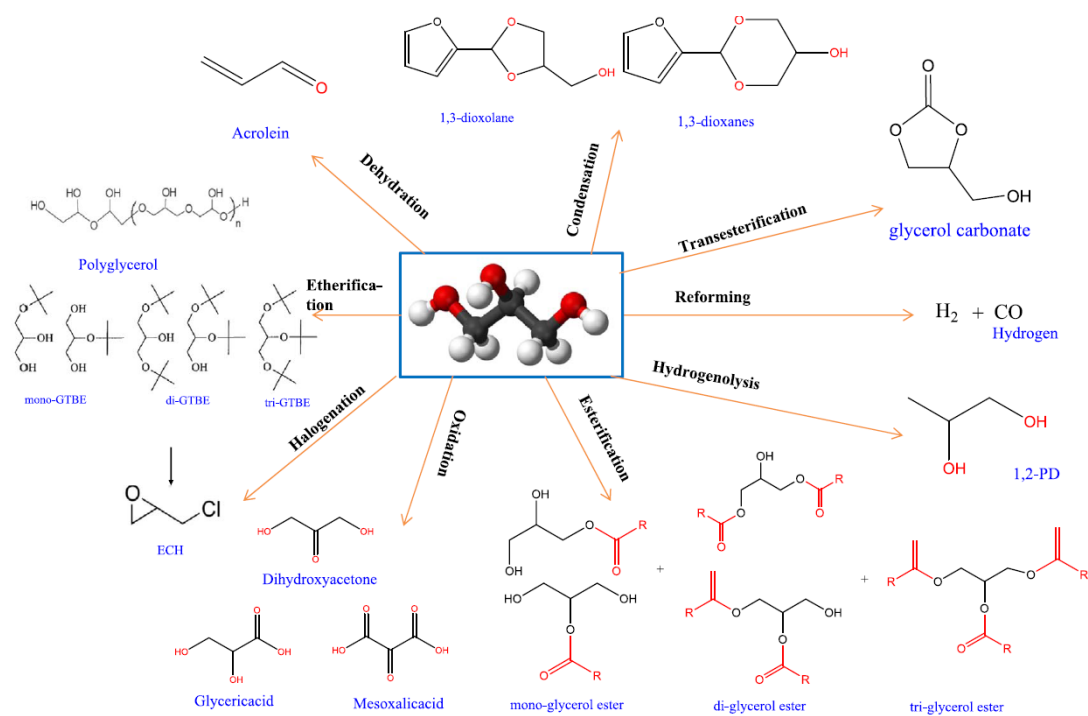


Figura 1.4. Esquema de reacciones de conversión química del glicerol⁸.

Este método resulta una buena opción para el desarrollo de una gran variedad de productos a través de la transformación química del glicerol, sin embargo, presenta dos grandes inconvenientes: i) el uso de oxidantes fuertes no permite el control de la selectividad de la reacción y ii) se requiere de una posterior etapa de separación, ya que cada reacción conduce a la formación de varios productos. Para evitar este inconveniente se han desarrollado procesos catalíticos que requieren de temperaturas superiores a 50°C y de procesos de presurización con oxígeno, lo que puede ser perjudicial para la selectividad del proceso.⁴

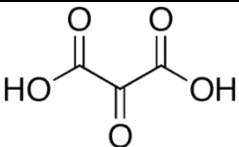
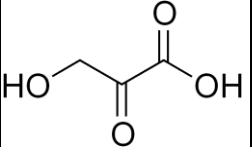
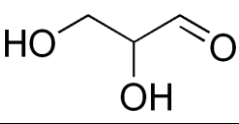
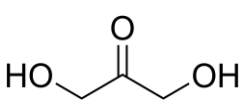
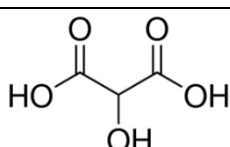
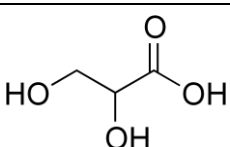
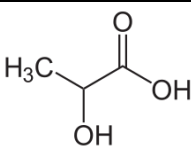
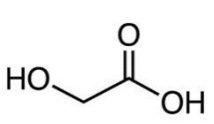
- Conversiones electroquímicas: permiten realizar electrocátalisis sin necesidad de fuentes de calor, fuentes de suministro de oxígeno y sin el uso de agentes oxidantes. Solamente a través de una fuente de electricidad, la presencia de agua, usada como fuente indirecta de oxígeno, una disolución

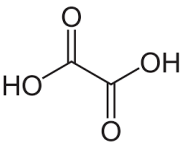
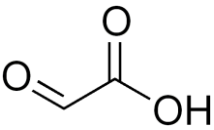
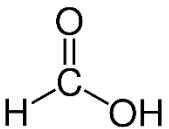
electrolítica y electrodos sólidos se pueden realizar procesos de catálisis más eficientes.

La actividad de la electrocatálisis y su selectividad hacia un producto de reacción dado se puede ajustar y mejorar con precisión mediante el control de diferentes parámetros como lo son la estructura y composición del electrodo, el potencial aplicado o el pH del medio de reacción.

Los principales productos que se han obtenido mediante la conversión electroquímica del glicerol y sus aplicaciones se muestran en la tabla 1.1.^{5,9}

Tabla 1.1. Productos de interés obtenidos en la conversión electroquímica del glicerol y sus aplicaciones.^{5,9}

Molécula	Estructura	Nº de C	Aplicaciones
Ácido mesoxálico		3	*Agente anti VIH *Materia prima para síntesis orgánica *Agente complejante
Ácido hdroxipirúvico		3	*Intermediario en la fotorrespiración
Gliceraldehido		3	*Agente antienvjecimiento *Metabolito fundamental *Modificación y reticulación de proteínas
Dihidroxiacetona		3	*Agente antifúngico *Materia prima de producción de serina *Monómero para biomateriales poliméricos
Ácido tartrónico		3	*Tratamiento para la obesidad y la osteoporosis *Captador de oxígeno
Ácido glicérico		3	*Tratamiento para trastornos de la piel *Intermediario en la síntesis de aminoácidos *Metabolito en el ciclo de glicólisis
Ácido láctico		3	*Conservante de alimentos *Intermedio sintético en diversas industrias *Agente saborizante y de curación
Ácido glicólico		2	*Productos para el cuidado de la piel *Agente para el tratamiento del cuero *Agente de teñido textil

Ácido oxálico		2	*Agente limpiador y esterilizante *Agente eliminador de óxido *Agente blanqueante en industria textil
Ácido glicoxílico		2	*Agente químico para la reacción de Hopkins-Cole *Alisante del cabello
Ácido fórmico		1	*Combustible para pilas de combustible *Aditivo alimentario *Agente para tratar superficies metálicas

1.4. Aplicaciones de la electrooxidación del glicerol: pilas de combustible y electrolizadores

1.4.1. Pilas de combustible

Las pilas de combustible son sistemas electroquímicos que nos permiten obtener energía eléctrica a través de compuestos químicos sin necesidad de reacciones de combustión. Esto nos permite obtener procesos muy eficientes, pues la eliminación de la combustión nos permite superar las limitaciones de los ciclos de Carnott.

El glicerol presenta unas propiedades ideales para ser utilizado como reactivo en las pilas de combustible: presenta alta densidad energética, no es tóxico y no es volátil. Esto nos permite poder desarrollar celdas de combustible de glicerol con las que poder obtener electricidad y, a la vez, generar productos de alto valor añadido en el compartimento anódico.⁵

Una de las primeras celdas de combustible de glicerol fue la estudiada por Minteer y colaboradores en el año 2007, cuyo esquema se muestra en la figura 1.5. Desarrolló una pila de intercambio protónico (PEM) en la que se utilizaba glicerol y oxígeno como combustible. Haciendo uso de sistemas enzimáticos (etanol deshidrogenasa y acetaldehído deshidrogenasa) para el recubrimiento del ánodo de carbono se consiguió aprovechar hasta el 86% de la densidad energética del glicerol. En este experimento se obtuvo una densidad de potencia de la celda de 1.21 mW/cm² y la conversión del glicerol hasta ácido oxálico.¹⁰

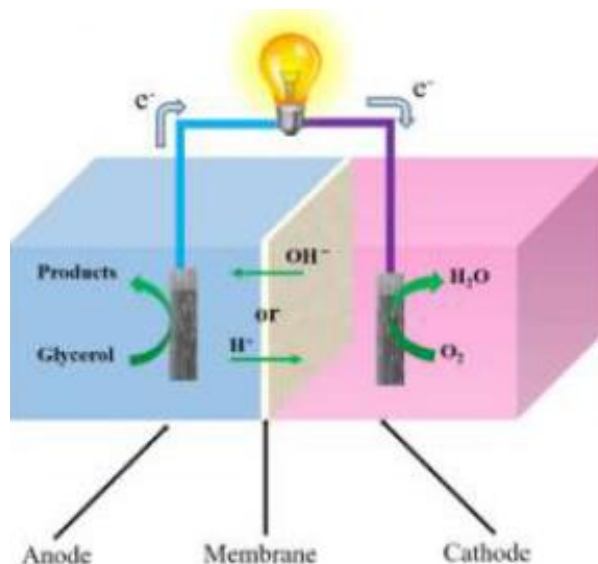


Figura 1.5. Celda de combustible de glicerol/ O_2 .⁵

A partir de esa pila de combustible han surgido otras que han conseguido mejorar la densidad de potencia de celda obtenida como en el caso de la desarrollada por Martins y colaboradores que obtiene 53.6 mW/cm^2 .¹¹

Aunque destaca especialmente la de Therdthianwong y colaboradores, que idearon una celda de combustible de glicerol directo de ácido alcalino (AA-DGFC) adecuada para dispositivos portátiles de generación de energía de alta densidad de potencia. Esta celda con catalizador de ánodo de Pt/C mostró un rendimiento sobresaliente con un voltaje de circuito abierto tan alto como 1.72 V y una densidad de potencia máxima de 329 mW/cm^2 , que es aproximadamente 2,7 veces mayor que el rendimiento de una celda de combustible de glicerol directa de membrana de intercambio aniónico típica.¹²

1.4.2. Electrolizadores

Un electrolizador es un sistema electroquímico a partir del cual podemos transformar reactivos en productos de interés a través de la aplicación de energía eléctrica. Un ejemplo muy conocido es el electrolizador de agua, donde a través de la combinación de la reacción de evolución de oxígeno en el compartimento anódico y de la reducción de los protones en el compartimento catódico podemos obtener hidrógeno.

La reacción de electrooxidación del glicerol puede ser reemplazada por la reacción de evolución de oxígeno en la electrólisis del agua. Gracias al bajo potencial de oxidación del glicerol se consigue la producción de hidrógeno con ahorro de energía, obteniéndose además productos de alto valor añadido en el ánodo. Este hecho ha sido reportado por numerosos investigadores, siendo significativo el estudio de Chen y colaboradores, donde se obtuvo una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 mediante la aplicación de tan solo 1.36 V produciéndose ácido fórmico en el ánodo.¹³

Estos estudios han abierto la puerta a investigaciones en las que se sustituye la reacción catódica manteniendo la reacción de electrooxidación del glicerol. Así pues, existen diferentes trabajos en los que acoplan reducciones de CO_2 y N_2 , sus esquemas se muestran en la figura 1.6.

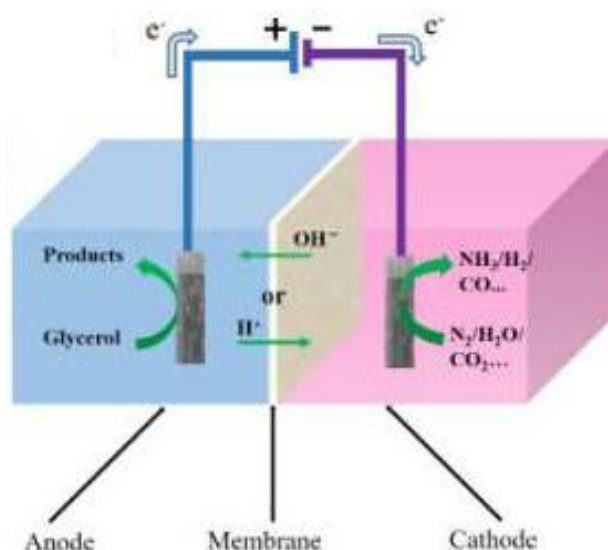


Figura 1.6. Esquema de celda electrolítica con acople de la electrooxidación del glicerol.⁵

El futuro de la tecnología de los sistemas que acoplan la reacción de electrooxidación del glicerol pasa por la optimización de catalizadores, dispositivos y condiciones de reacción.

Es por ello que se hace necesaria la investigación de procesos de catálisis novedosos que aporten nuevas perspectivas sobre el tema en cuestión. Se cree que el estudio que se va a presentar en este trabajo puede ser de interés en ese aspecto.

2. Antecedentes del tema

El proceso de electrooxidación del glicerol ha sido objeto de estudio a lo largo de las últimas décadas. Es por ello que existen infinidad de publicaciones que tratan sobre este tema y que se centran en cómo la superficie catalítica puede llevar al proceso por unas u otras rutas de reacción.

Otro hecho diferenciador no menos importante, ha sido el pH escogido en los experimentos, la electrooxidación del alcohol en medio alcalino presenta la ventaja de que su cinética es más rápida que en medio ácido.¹⁴ Esto se debe a que el primer paso de desprotonación está catalizado por la base y una segunda desprotonación depende de la capacidad catalítica de la superficie.¹⁵ Por todo lo anterior, en este apartado me centraré en hacer una revisión bibliográfica de los procesos de electrólisis del glicerol más destacados que se han llevado a cabo en medio alcalino.

En cuanto a los catalizadores utilizados existe una división en dos grandes grupos: los metales preciosos (o metales del grupo del platino) y los metales no preciosos (o metales que no son del grupo del platino).

i) Catalizadores de metales preciosos

En este grupo destacan Pt, Pd y Au como los materiales más estudiados, aunque también Ag y Ru pertenecen a este grupo. Estos metales poseen buena estabilidad, excelente resistencia a la corrosión, resistencia a la oxidación a altas temperaturas y una elevada actividad catalítica para la electrooxidación del glicerol tanto en medio ácido como en medio básico.⁵

El platino fue el primer metal noble estudiado como catalizador de la reacción de electrooxidación del glicerol.¹⁶ Desde ese primer estudio se han publicado muchos otras que han contribuido a demostrar que los catalizadores de Pt oxidan fácilmente a los alcoholes primarios, mientras que apenas son capaces de oxidar a los alcoholes secundarios a bajos potenciales (0.4 V vs RHE). Para observar de manera mayoritaria los productos de oxidación de alcoholes secundarios se necesita aplicar potenciales más elevados.^{17,4}

A medida que se conocía la gran capacidad catalítica del Pt en la electrólisis del glicerol surgieron una multitud de experimentos donde se estudiaban catalizadores binarios y ternarios basados en los metales preciosos con el objetivo de mejorar los rendimientos electroquímicos y las selectividades obtenidas. Algunos de estos ejemplos son: PtAu^{18,19}, PtAg²⁰ y PtSiO₂²¹.

La capacidad catalítica del Pd en la reacción es muy similar a la del Pt, ya que parece favorecer la activación y oxidación de los alcoholes primarios.¹⁷ Además, también existen diversos experimentos que estudian la actividad catalítica del Pd haciendo uso de catalizadores binarios basados en este metal.

El caso del Au es especialmente significativo, pues de los tres metales preciosos es el que requiere de un menor potencial de inicio para la oxidación del glicerol (Pt > Pd > Au) y es el metal más activo en términos de densidad de corriente máxima.¹⁷

Diversos estudios han demostrado la capacidad del Au para oxidar alcoholes primarios a bajos potenciales²² e incluso se ha demostrado la capacidad de activar a los alcoholes secundarios más fácilmente que en el caso de Pt y Pd.¹⁷

ii) Catalizadores de metales no preciosos

En este grupo destacan Ni y Cu. Aunque los metales preciosos están considerados como los mejores electrocatalizadores de la reacción de estudio, sus elevados precios, sus limitados recursos y la escasa resistencia del platino a especies capaces de envenenarlo son un inconveniente para su incorporación en aplicaciones comerciales a gran escala.¹⁷ Por ello, se ha hecho también necesario el estudio de estos catalizadores.

El Ni es el metal que más ha sido estudiado en este grupo por su bajo precio, su alta resistencia al envenenamiento de su superficie. Además, su actividad contrastada en la oxidación de alcoholes en medio alcalino lo han hecho un candidato ideal para el estudio de catalizadores binarios y ternarios, como lo ha sido en el caso de catalizadores de NiCo/C²³, NiFe/C²⁴ y Ni-TiO₂/C²⁵.

Como se ha comprobado la reacción de electrooxidación del glicerol posee multitud de posibilidades que están en proceso de estudio y que presentan resultados muy favorables. Las continuas investigaciones en este campo serán fundamentales en el devenir de la tecnología del futuro.

3. Objetivos

El objetivo principal que se desea alcanzar en el desarrollo de este trabajo es el de estudiar el efecto de la composición atómica Pt-Rh como catalizadores para el proceso de electrooxidación del glicerol en medio alcalino.

Para lograr el objetivo principal se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- i) Identificar la problemática existente en torno al glicerol como subproducto en la síntesis del biodiésel.
- ii) Realizar una revisión bibliográfica sobre trabajos referentes a la oxidación electroquímica del glicerol.
- iii) Sintetizar y caracterizar nanopartículas de platino y rodio.
- iv) Fabricar electrodos de platino y rodio en composición variable mediante técnicas de sprayado.
- v) Estudiar el proceso de electrooxidación del glicerol en medio alcalino con los electrodos de Pt-Rh fabricados.

4. Descripción de los materiales y procedimientos empleados

4.1. Reactivos utilizados

Los reactivos empleados en este trabajo son los siguientes: acetona (VWR Chemicals), ácido sulfúrico 95-97% (Merck), Brij[®]L4 reactivo (Sigma-Aldrich), etanol absoluto (VWR), glicerol (Fisher), hidróxido de potasio (Merck), hidróxido de sodio (Merck), n-heptano (Fisher), Nafion[®] 5 wt% (AlfaAesar), Nafion[®] 10 wt% (AlfaAesar), papel carbón Toray TP-090 (Quintech) y Vulcan XC72R (Cabot).

Para realizar los patrones con los se ha trabajado en HPLC se han utilizado los siguientes reactivos: ácido tartrónico (Sigma-Aldrich), β-hidroxipiruvato de sodio monohidrato (Sigma-Aldrich), dihidroxiacetona (Sigma-Aldrich), DL-gliceraldehído (Sigma-Aldrich), DL-glicerato de calcio dihidrato (Alfa Aesar), DL-ácido láctico (Sigma-Aldrich), mesoxalato de sodio monohidrato (Sigma-Aldrich), ácido fórmico (Sigma-Aldrich), ácido glicólico (Sigma-Aldrich), ácido glioxílico monohidrato (Sigma-Aldrich) y ácido oxálico (Sigma-Aldrich).

Se ha hecho uso de agua Milli-Q® para realizar todas las disoluciones necesarias en el desarrollo del experimento y todas las disoluciones de NaOH requeridas se han preparado diariamente con el objetivo de evitar su carbonatación.

4.2. Preparación de nanopartículas y tintas catalíticas

4.2.1. Síntesis de las nanopartículas

Las nanopartículas catalizadoras fueron obtenidas por reducción de los correspondientes precursores metálicos con borohidruro de sodio (NaBH_4) utilizando una microemulsión de agua/polietilenglicoldodecileter(Brij®L4)/n-heptano.²⁶

El procedimiento empleado para la síntesis de las nanopartículas hace uso de únicamente una microemulsión que contiene la disolución acuosa de los precursores metálicos y a la cual se le añadió el agente reductor (NaBH_4) en forma sólida.²⁷ Se adiciona carbono Vulcan por su capacidad conductora y con el objetivo de dispersar las partículas sintetizadas. Este método se lleva a cabo en las tres etapas que se muestran en la siguiente figura:

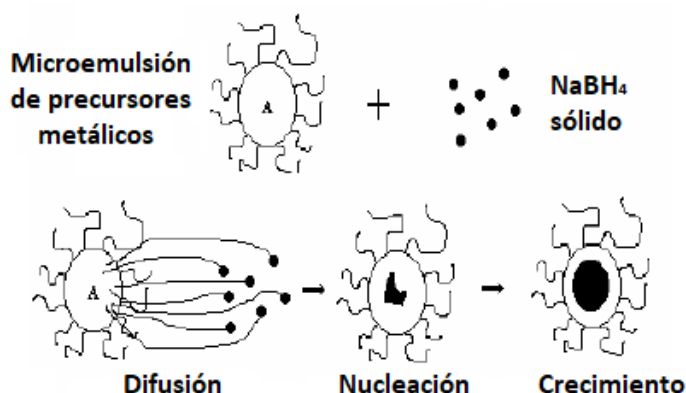


Figura 4.1. Etapas del proceso de síntesis de las nanopartículas a través del método de microemulsión de agua en aceite.²⁸

En la tabla 4.1 se adjuntan las cantidades adicionadas de cada uno de los reactivos utilizados.

Tabla 4.1. Cantidades de los reactivos utilizados para la síntesis de las nanopartículas.

	COMPOSICIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS				
	Pt	Pt ₇₅ Rh ₂₅	Pt ₅₀ Rh ₅₀	Pt ₂₅ Rh ₇₅	Rh
n-Heptano (g)	54,713	54,713	54,713	54,713	54,713
Brij™30 (g)	15,713	15,713	15,713	15,713	15,713
H ₂ PtCl ₆ 0,1 M (mL)	3	2,25	1,5	0,75	0
RhCl ₃ 0,1M (mL)	0	0,75	1,5	2,25	3
Carbono Vulcan (g)	0,137	0,120	0,104	0,088	0,072
Masa NaBH ₄ (g)	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113

En un primer paso se preparó la microemulsión a partir de Brij®L4, n-heptano y la disolución precursora de los metales requeridos. A continuación, se añadió la cantidad necesaria de carbono Vulcan para poder obtener muestras con un contenido metálico del 30%, y el NaBH₄. Una vez adicionado el agente reductor se dejó reposar en ultrasonidos durante 15 minutos para que se complete la reducción. Después se añadió un volumen de acetona que triplicaba al de la disolución para conseguir la separación de las fases.

El precipitado formado por las nanopartículas metálicas fue sometido a tratamiento de descontaminación química para conseguir la separación del medio micelar mediante lavados con acetona y agua ultrapura. De esta manera se consigue una buena eliminación de las moléculas de tensioactivo residuales presentes en las nanopartículas.²⁸

Las nanopartículas se dejaron secar en estufa a 75°C durante 24 horas. Se calculó el rendimiento obtenido y se procedió a preparar las tintas catalíticas.

4.2.2. Síntesis de tintas catalíticas

Se han preparado dos tipos de tintas catalíticas, una para ser utilizada en los ensayos voltamétricos con electrodo de disco rotatorio y otra para ser esprayada sobre el papel carbón Toray. Puesto que se buscan objetivos diferentes con cada una de ellas su composición también será diferente.

i) Tinta para ensayos voltamétricos con electrodo de disco de C vítreo

Estas tintas catalíticas se prepararon dispersando 5 mg del catalizador en 3.99 mL de agua milli-Q®, 1 mL de isopropanol y 10 µL de Nafión® (10 wt%) y se sonicaron durante 15 minutos para conseguir solubilizar completamente las partículas catalizadoras.²⁹

Es conveniente volver a sonicar las tintas durante un minuto antes de ponerlas sobre el electrodo de disco, pues con el tiempo las partículas precipitan al fondo del vial.

ii) Tinta para fabricación de electrodos de papel carbón Toray

La composición de esta tinta debe ser de un 98% de etanol y de un 2% de sólido, el cual debe estar compuesto de un 80% del catalizador y un 20% de Nafión® (5 wt%).³⁰ Las cantidades empleadas de cada compuesto dependerán del área de los electrodos y del recubrimiento deseado, en este caso se desean fabricar electrodos de 6.25 cm² con un recubrimiento de aproximadamente 0.6 mg/cm². Con estos datos se calculan las cantidades necesarias y se pondrán en exceso triplicando la cantidad calculada.

En el caso de estudio y para este tipo de tinta se dispersan 9 mg de catalizador en 45 mg de Nafión® (5 wt%) y 2.646 g de etanol. Posteriormente se sonicaron las tintas durante 15 minutos.

4.3. Preparación, limpieza y métodos de caracterización

4.3.1. Preparación de los electrodos

Se preparan 5 electrodos de composición variable en Pt y Rh: Pt, Pt₇₅Rh₂₅, Pt₅₀Rh₅₀, Pt₂₅Rh₇₅ y Rh.

A lo largo del experimento se hace uso de dos tipos de electrodos:

- Electrodo de disco rotatorio de carbono vítreo: usado para el estudio de los métodos de limpieza de las partículas catalizadoras y para la caracterización de la superficie electródica.

Se usa el método de drop-casting para modificar el electrodo. Para ello se depositan 10 μL de tinta en la superficie del disco de carbono vítreo. Estos electrodos poseen un área de 0.78 cm^2 .

El objetivo inicial de este trabajo era hacer uso de este tipo de electrodo también para medidas electroquímicas y para la electrolisis del glicerol, pero el grado de conversión que se obtuvo en el experimento fue muy bajo debido a que el área electroactiva de los electrodos era demasiado pequeña para lograr conversiones de glicerol suficientemente altas para poder ser estudiadas analíticamente. Visto este inconveniente se optó por preparar electrodos de mayor área catalítica para mejorar los resultados.

- Electrodo de papel de carbón Toray 090: usados para la caracterización de la superficie electródica y para los procesos cronoamperométricos.

Estos electrodos se preparan por esprayado de la tinta sobre el papel carbón Toray. Se obtienen electrodos de 6.25 cm^2 con un recubrimiento de aproximadamente 0.6 mg/cm^2 .

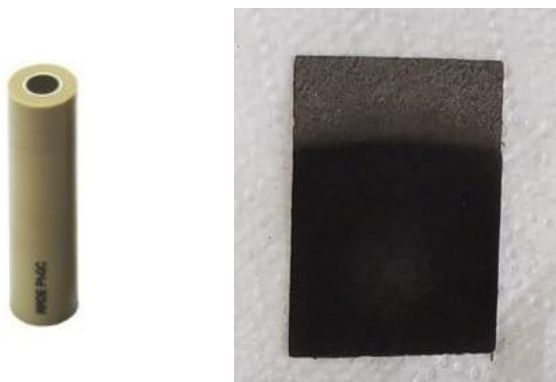


Figura 4.2. Electrodos utilizados en el desarrollo del experimento. A la izquierda se muestra el electrodo de disco rotatorio y a la derecha el electrodo de papel carbón Toray

4.3.2. Limpieza de los electrodos

El objetivo de este apartado es la eliminación de las impurezas de tensioactivo que quedan sobre la superficie de las nanopartículas. Este proceso se hace necesario para conseguir aumentar la eficiencia de la catálisis. Por ello se han estudiado los 2 métodos de limpieza que se describen a continuación:

i) Lavado con NaOH 0.5 M

- Se introduce el electrodo en una disolución de NaOH 0.5 M.
- Se realiza una voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5 M donde se lleva el potencial hasta 0.8 V durante 5 ciclos a una velocidad de 50 mV/s.
- Se repite el proceso 3 veces.

ii) Oxidación electroquímica de la superficie

- Se introduce el electrodo en una disolución de H_2SO_4 0.5 M y se realiza una voltametría cíclica donde se incrementa el potencial hasta 1.45 V durante 5 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV/s.
- Posteriormente se realiza un voltagrama cíclico en las mismas condiciones y se establece un límite superior de potencial de 0.8 V para comprobar el proceso de limpieza.

Realizaré el mismo proceso efectuado en H_2SO_4 0.5 M en una disolución de NaOH 0.1 M para obtener los voltagramas de limpieza en ambas disoluciones, solo que en este caso el límite superior de potencial aplicado será de 0.9 V.

Una vez tengamos los resultados de ambos métodos valoraremos cual de ambos resulta más adecuado y lo tomaremos como método de limpieza previo paso a la electrólisis que se va a realizar.

Todos estos procedimientos se han llevado a cabo en un matraz de 5 bocas utilizando el electrodo de disco rotatorio y haciendo uso de una atmósfera protectora de argón. Como contraelectrodo se ha usado un hilo de platino, además se ha hecho uso de otro hilo de platino de menor área para filtrar el ruido debido a la alta impedancia del electrodo de referencia. Todos los potenciales se midieron frente a un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) conectado a la celda a través de un capilar Luggin.

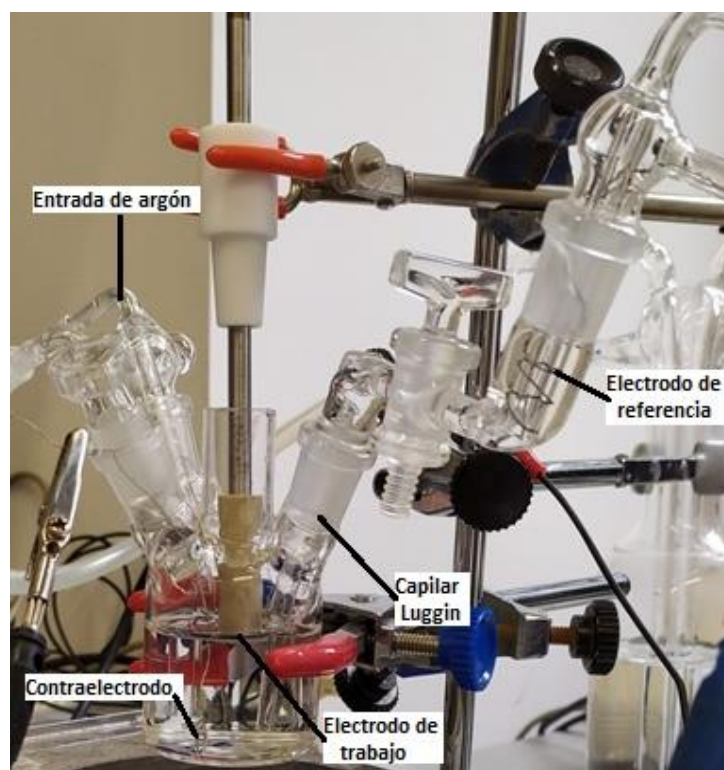


Figura 4.3. Montaje utilizado en las técnicas de lavado de los electrodos.

Otra posibilidad a la hora de limpiar los electrodos es mediante la técnica del CO stripping, en la cual se burbujea CO en la disolución y se realiza una voltametría cíclica llevando el potencial hasta 0.3 V (vs RHE). De esta manera se consigue la adsorción del CO sobre la superficie catalítica. Posteriormente, se oxida el CO adsorbido, en un medio libre de CO, para su oxidación a CO₂. Este método ha resultado eficaz en experimentos similares.^{28,31}

4.3.3. Caracterización de las nanopartículas mediante TEM

Como paso previo a la caracterización de los electrodos se hace necesario caracterizar las nanopartículas sintetizadas con el objetivo de conocer el tamaño de las mismas.

Se ha decidido realizar la caracterización a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM), esta técnica se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de energía elevada incide sobre una muestra. A través de esta técnica se puede medir el tamaño de las nanopartículas así como su grado de aglomeración³².

La preparación de las muestras a analizar se realiza dispersando el polvo de las nanopartículas en isopropanol para una posterior sonicación, una vez realizado este proceso se deposita la mezcla sobre las rejillas del TEM. Para el análisis se utilizó un microscopio JEOL JEM-2010 que funciona a 200 keV y que se encuentra disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

El tratamiento de las imágenes se ha llevado a cabo utilizando un programa de análisis de imagen SIS.

4.3.4. Caracterización de los electrodos

La caracterización de la superficie catalítica de los electrodos se lleva a cabo a mediante voltametrías cíclicas, que previa etapa de limpieza, muestran los voltagramas cíclicos obtenidos. Haciendo uso de ellos y comparándolos con voltagramas tomados de bibliografía podemos conocer si la superficie catalítica preparada es adecuada para realizar el experimento.

Todos los procesos de caracterización de los electrodos se van a realizar haciendo uso de un potenciostato PGSTAT30 AUTOLAB para el control del potencial del electrodo y bajo una atmósfera protectora de argón.

Vamos a realizar las voltametrías en tres tipos de disolución: i) en H_2SO_4 0.5 M; ii) en NaOH 0.1 M; y iii) en mezcla de glicerol 0.1 M con NaOH 0.1 M. A continuación, se detalla el método de caracterización utilizado para cada una de ellas.

i) Voltametrías cíclicas en H_2SO_4 0.5M

Esta voltametría se va a realizar en matraz de 5 bocas utilizando el electrodo de disco rotatorio de carbono vítreo como electrodo de trabajo, un hilo de platino como contraelectrodo y un electrodo reversible de hidrógeno como electrodo de referencia.

La metodología a seguir es la siguiente:

- Se lava el electrodo con NaOH 0.5 M.
- Se introduce el electrodo en la disolución de H_2SO_4 0.5 M y se lleva hasta un potencial de 0.8 V durante 5 ciclos a una velocidad de 50 mV/s.
- Se repite el experimento 3 veces.

ii) Voltametrías cíclicas en NaOH 0.1 M

Puesto que éste es el medio en el que se va a trabajar se van a realizar las voltametrías con los dos tipos de electrodos: con el electrodo de disco rotatorio de carbono vítreo y con el electrodo de paper carbón Toray.

Al utilizar el electrodo de disco rotatorio vamos a trabajar haciendo uso del mismo equipamiento y de manera similar al experimento anterior:

- Se lava el electrodo con NaOH 0.5 M.
- Se introduce el electrodo en la disolución de NaOH 0.1 M y se lleva hasta un potencial de 0.9 V durante 5 ciclos a una velocidad de 50 mV/s.
- Se repite el experimento 3 veces.

Al utilizar el electrodo de papel carbón Toray vamos a trabajar con una celda tipo H, equipada con una membrana de intercambio catiónico cargada con iones sodio, utilizando un hilo de platino como contraelectrodo, un electrodo de referencia Hg/HgO y bajo condiciones de agitación magnética.

La metodología empleada es la siguiente:

- Se lava el electrodo con NaOH 0.5 M.
- Se introduce el electrodo en la disolución de NaOH 0.1 M y se estudia el rango de potencial que va desde -0.85 V hasta 0.45 V (vs electrodo Hg/HgO) durante 5 ciclos a una velocidad de 50 mV/s.
- Se repite el experimento 3 veces.

El cambio en los límites de potencial corresponde al uso del electrodo de referencia Hg/HgO, calibrándolo con disolución de KOH 1M, y teniendo en cuenta que el pH de la disolución es de 13.

iii) Voltametrías cíclicas en glicerol 0.1 M + NaOH 0.1 M

En este experimento se hace uso del electrodo de papel carbón Toray y vamos a obtener los voltagramas cíclicos de los 5 electrodos de estudio en una disolución similar a la que vamos a usar en la posterior electrólisis del glicerol. Para ello se va a trabajar en el compartimento anódico con un volumen de 60 mL de una mezcla de disolución de NaOH 0.1 M y glicerol 0.1 M, mientras que en el compartimento catódico se introducen 60 mL de disolución de NaOH 0.1 M. Para desarrollar el experimento siguen los siguientes pasos:

- Se lava el electrodo con NaOH 0.5 M.
- Se introduce el electrodo en la disolución de glicerol 0.1 M + NaOH 0.1 M y se estudia el rango de potencial que va desde -0.85 V hasta 0.45 V (vs electrodo de referencia Hg/HgO) durante 5 ciclos a una velocidad de 50 mV/s.
- Se repite el experimento 3 veces.

Los voltagramas que se van a obtener en esta caracterización serán de gran utilidad a la hora de realizar las cronoamperometrías, pues informan del potencial al cual tenemos el proceso controlado por transferencia de carga.

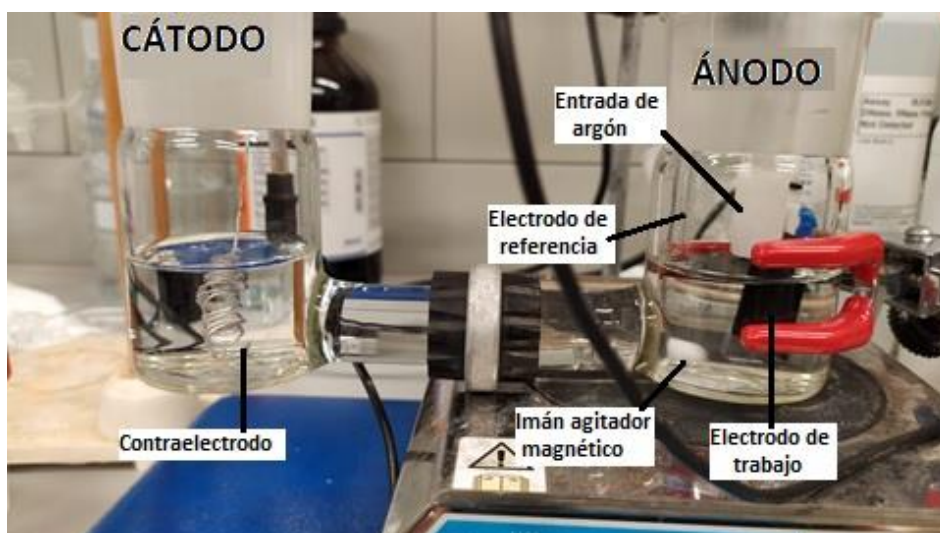


Figura 4.4. Montaje utilizado en las técnicas de caracterización de los electrodos para los casos ii) y iii) y en las cronoamperometrías.

4.4. Cronoamperometrías y análisis de las alícuotas

Antes de proceder a la cronoamperometría, y por tanto a la electrolisis del glicerol, debemos asegurarnos de que la superficie del electrodo de trabajo no está contaminada. Hay que en cuenta que en el proceso anterior se ha realizado una voltametría cíclica en un medio donde teníamos glicerol y que éste, como otros alcoholes, a potenciales bajos puede dar lugar a CO, una molécula capaz adsorberse y envenenar la superficie del electrodo.⁵

Es por ello que vamos a asegurarnos de eliminar todo posible CO adsorbido en la superficie realizando un salto de potencial. Ese salto se realiza desde -0.6 V hasta 0.2 V (vs electrodo de referencia de Hg/HgO) manteniendo ese potencial durante 10 segundos.

Posteriormente se realiza el salto de potencial desde 0.2 V hasta el potencial al que queremos realizar la electrólisis para inmediatamente después comenzar la cronoamperometría. La elección del potencial al que vamos a trabajar es de 0 V (vs electrodo referencia Hg/HgO), este potencial se escoge tras el análisis de los voltagramas obtenidos en la disolución de glicerol 0.1 M + NaOH 0.1 M. El tiempo de duración de la cronoamperometría es de 120 minutos.

Se realiza la toma de muestras a tiempo inicial y cada 30 minutos obteniéndose alícuotas de 2.5 mL que se llevan a un vial con 0.5 mL de H₂SO₄ 1 M. El H₂SO₄ se utiliza para inactivar las reacciones que puedan estar llevándose a cabo en el medio de reacción.

El análisis de las alícuotas obtenidas se realiza mediante HPLC utilizando como fase móvil una mezcla compuesta en un 94 % por H₂SO₄ 0.05 M y en un 6 % por acetonitrilo. El flujo de la columna es de 0.6 mL/min y su temperatura es de 40 °C.

El experimento se ha planteado con el objetivo de estudiar la presencia de las siguientes moléculas tras la electrólisis del glicerol: mesoxalato, ácido oxálico, hidroxipiruvato, ácido tartrónico, ácido glioxílico, glicerato, gliceraldehído, ácido glicólico, ácido láctico, dihidroxiacetona y ácido fórmico.

5. Resultados obtenidos

5.1. Métodos de limpieza de las superficies

i) *Voltagramas de limpieza realizados en disolución de H_2SO_4 0.5 M*

Los voltagramas obtenidos en este apartado se muestran a continuación:

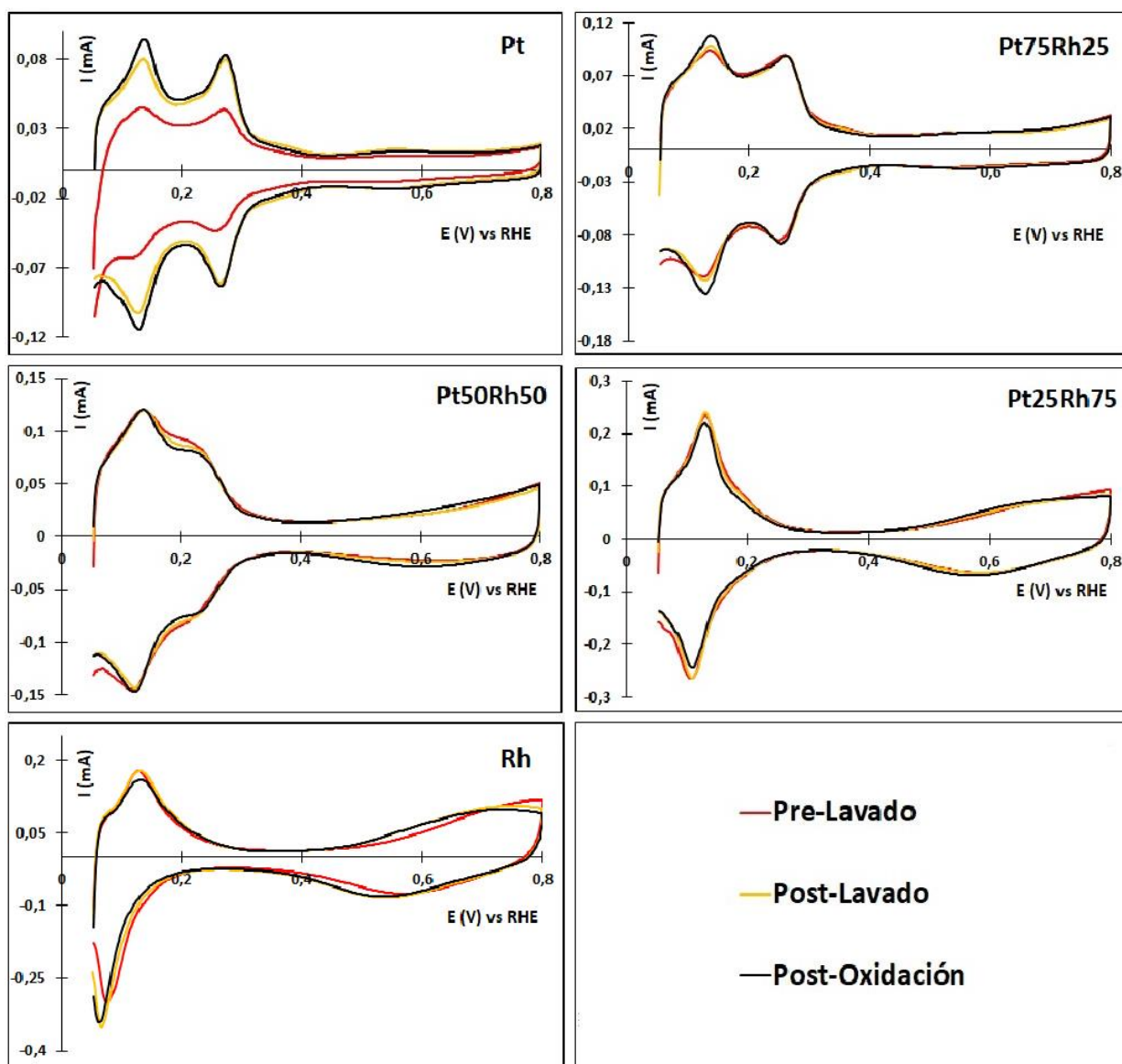


Figura 5.1. Voltagramas donde se aprecia la comparación de los diferentes métodos de lavado de la superficie del electrodo en la disolución de H_2SO_4 0.5 M.

Como se puede apreciar ambos métodos de lavado son eficaces, pues acentúan los picos característicos obtenidos por cada electrodo. Esto se muestra especialmente evidente en el caso del electrodo de platino, donde se aprecia

una mayor contaminación en el voltograma inicial que se consigue eliminar usando ambos métodos.

Por lo general, el método de oxidación de la superficie da lugar a señales un poco más definidas que las obtenidas en el método de lavado con NaOH 0.5 M, pero aun así este método resulta satisfactorio.

Analizados los resultados obtenidos voy a optar por elegir el método del lavado con NaOH 0.5 M como método para la limpieza de los electrodos. Esto se debe a que se obtienen resultados prácticamente similares sin el inconveniente de tener que someter al electrodo a un método más agresivo, como resulta ser el de tener que aplicar un potencial de hasta 1.45 V.

ii) *Voltagramas de limpieza realizados en disolución NaOH 0.1 M*

Los voltagramas obtenidos se muestran en la siguiente figura:

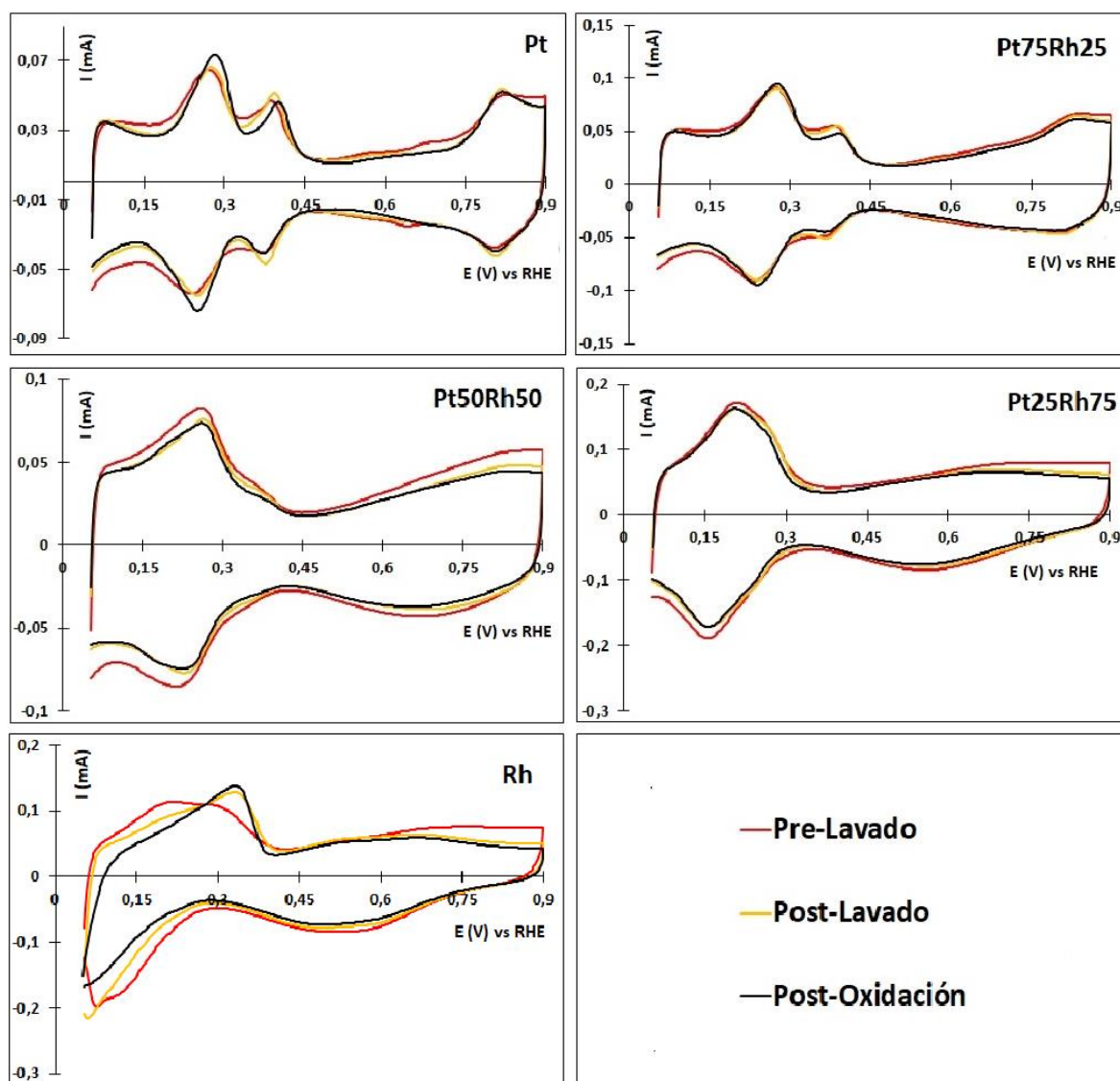


Figura 5.2. Voltagramas donde se aprecia la comparación de los diferentes métodos de lavado de la superficie del electrodo en la disolución de NaOH 0.1 M.

Los resultados obtenidos vienen a ser similares a los anteriores y refutan la decisión de elegir el método de limpieza mediante el lavado con NaOH 0.5 M.

5.2. Caracterización de las nanopartículas por TEM

A continuación se muestran varias imágenes de TEM obtenidas para las nanopartículas de Pt-Rh sintetizadas a través del método de microemulsión.

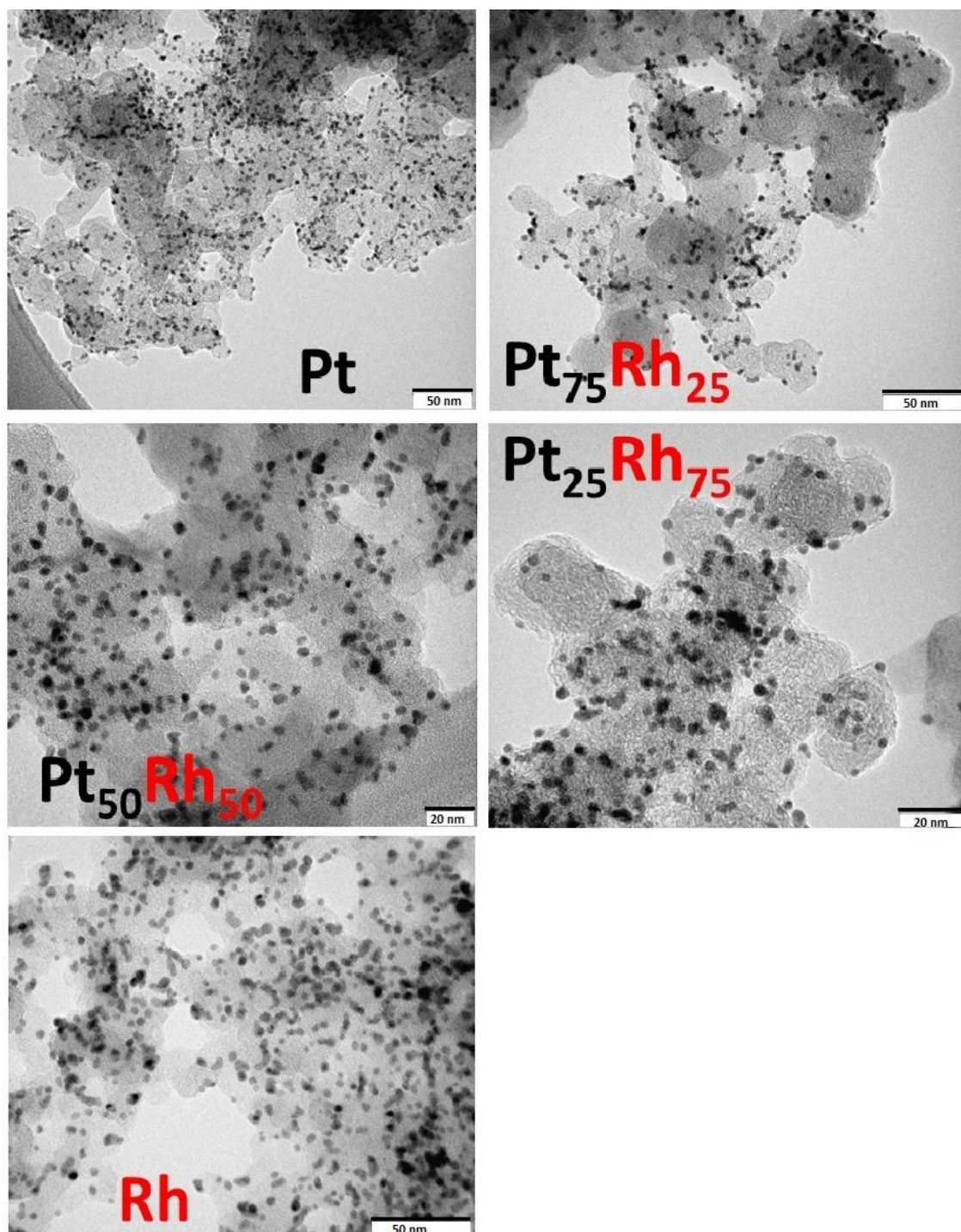


Figura 5.3. Imágenes de TEM de las nanopartículas Pt-Rh en disolución acuosa.

Al realizar el análisis de las microfotografías se obtiene que el tamaño de partícula es de 4 ± 1 nm.

Otra manera posible de caracterizar las nanopartículas habría sido la espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (EDX) que nos habría dado información acerca de la composición atómica de las muestras, pero la sonda se encuentra estropeada y no se han podido realizar estas medidas.

5.3. Caracterización de los electrodos

i) Voltametrías cíclicas en H_2SO_4 0.5 M

Los voltagramas obtenidos son los que se muestran en la figura 5.4 y son muy similares a los apreciados en bibliografía.³¹ Se puede apreciar con gran claridad la transición entre el voltagrama del platino y el del rodio a medida que varía la composición de los electrodos, esto indica que están limpios y que las composiciones de Pt-Rh son correctas.

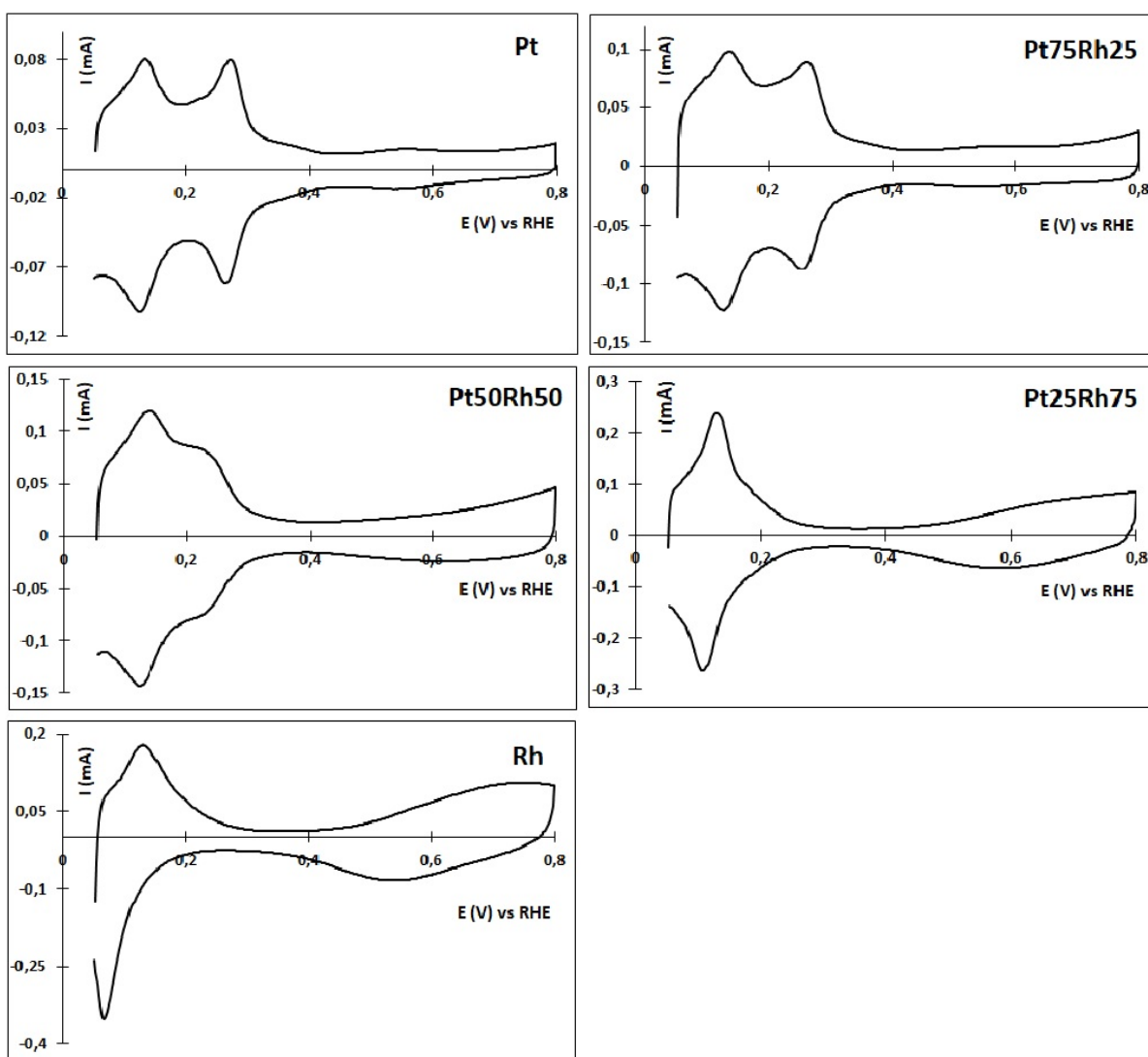


Figura 5.4. Voltagramas obtenidos en disolución de H_2SO_4 0.5 M mediante electrodos de disco rotatorio empleando RHE como electrodo de referencia.

ii) *Voltametrías cíclicas en NaOH 0.1 M*

En este caso se han realizado dos experimentos: el primero de ellos corresponde a la voltametría con el electrodo de disco rotatorio y el segundo corresponde al del electrodo de papel carbón Toray.

a) *Voltagramas de electrodos de disco rotatorio*

Los voltagramas obtenidos para el electrodo de disco rotatorio se muestran en la figura 5.5 y vienen a demostrar lo mismo que en el caso anterior. Son muy similares a los de la bibliografía y se aprecia la transición entre los voltagramas que se encuentran en los extremos de la composición de los electrodos.

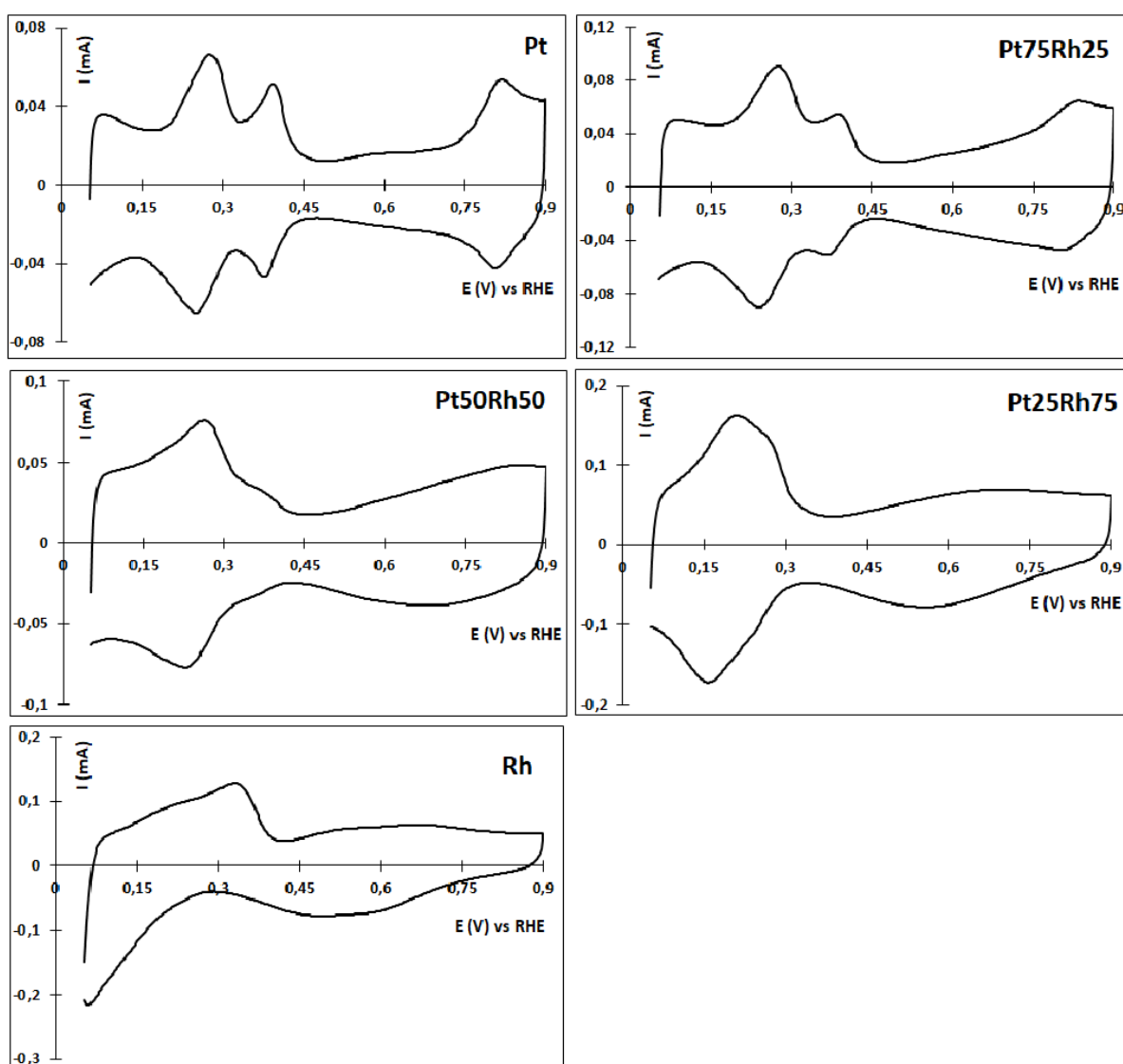


Figura 5.5. Voltagramas obtenidos en disolución de NaOH 0.1 M mediante electrodos de disco rotatorio empleando RHE como electrodo de referencia.

b) Voltagramas de electrodos de papel carbón Toray

Los voltagramas obtenidos para los electrodos de papel carbón Toray se muestran en la figura 5.6 y aparecen en función a la densidad de corriente, ya que en el caso de estos electrodos de mayor tamaño he optado por normalizar los valores de la corriente al área geométrica.

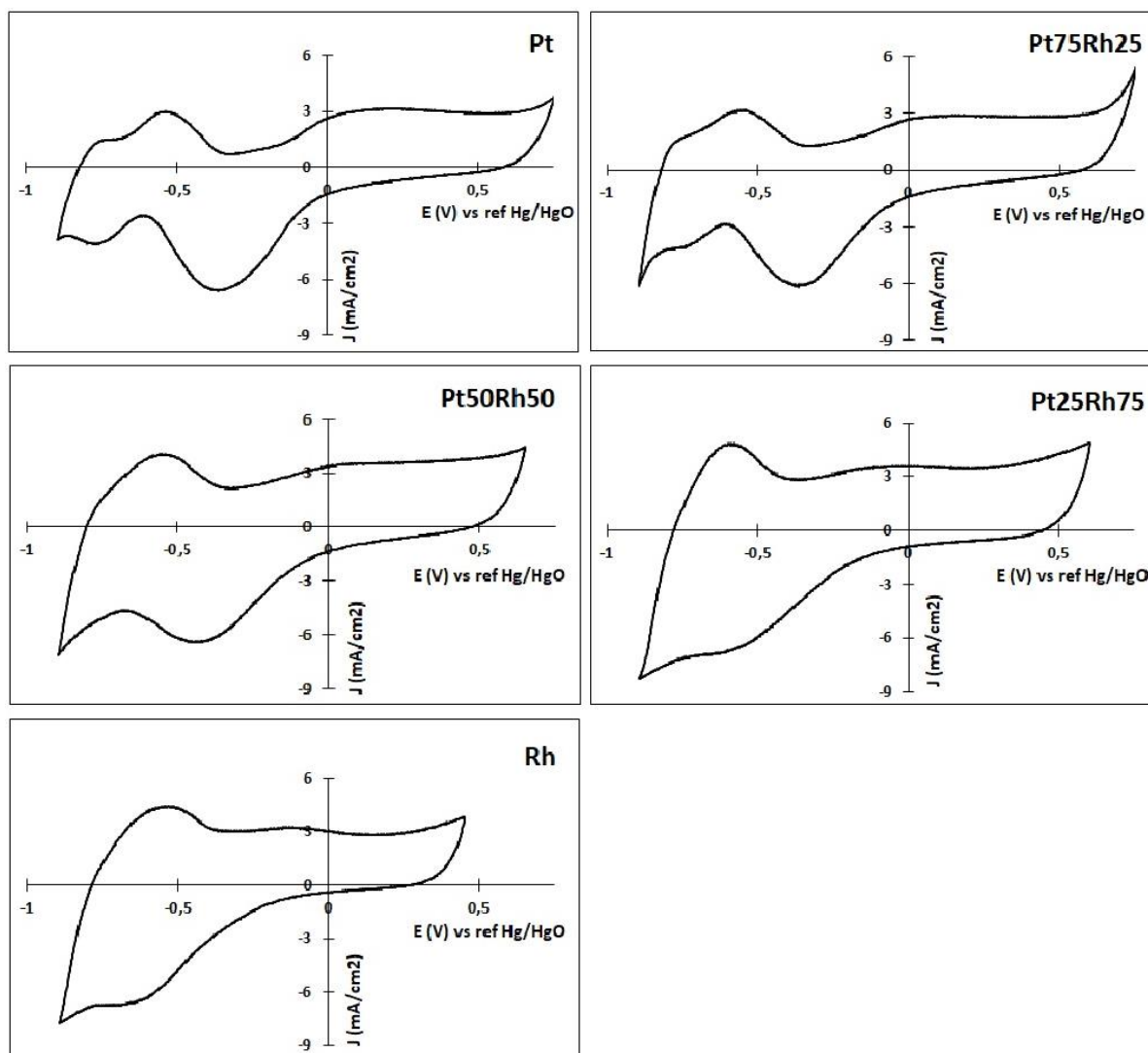


Figura 5.6. Voltagramas obtenidos en disolución de NaOH 0.1 M mediante electrodos de papel carbón Toray empleando el electrodo de referencia de Hg/HgO y bajo condiciones de agitación.

Como en casos anteriores se ve con claridad la transición de los perfiles voltamétricos desde el Pt hasta el Rh.

iii) Voltametrías cíclicas en disolución glicerol 0.1 M + NaOH 0.1 M

De los resultados obtenidos que aparecen en la figura 5.7 debemos hacer un análisis pormenorizado de cada uno de ellos para seleccionar un potencial que mantener fijo en la electrólisis y que sea adecuado para que el proceso electroquímico pueda llevarse a cabo manteniendo el control por transferencia de carga. Al igual que en el caso anterior se muestran los voltagramas en función a su densidad de corriente.

Puesto que se obtienen señales voltamétricas similares, el potencial escogido será el mismo para todos y será de 0 V vs electrodo de referencia Hg/HgO. Este potencial corresponde a 0.907 V vs RHE.

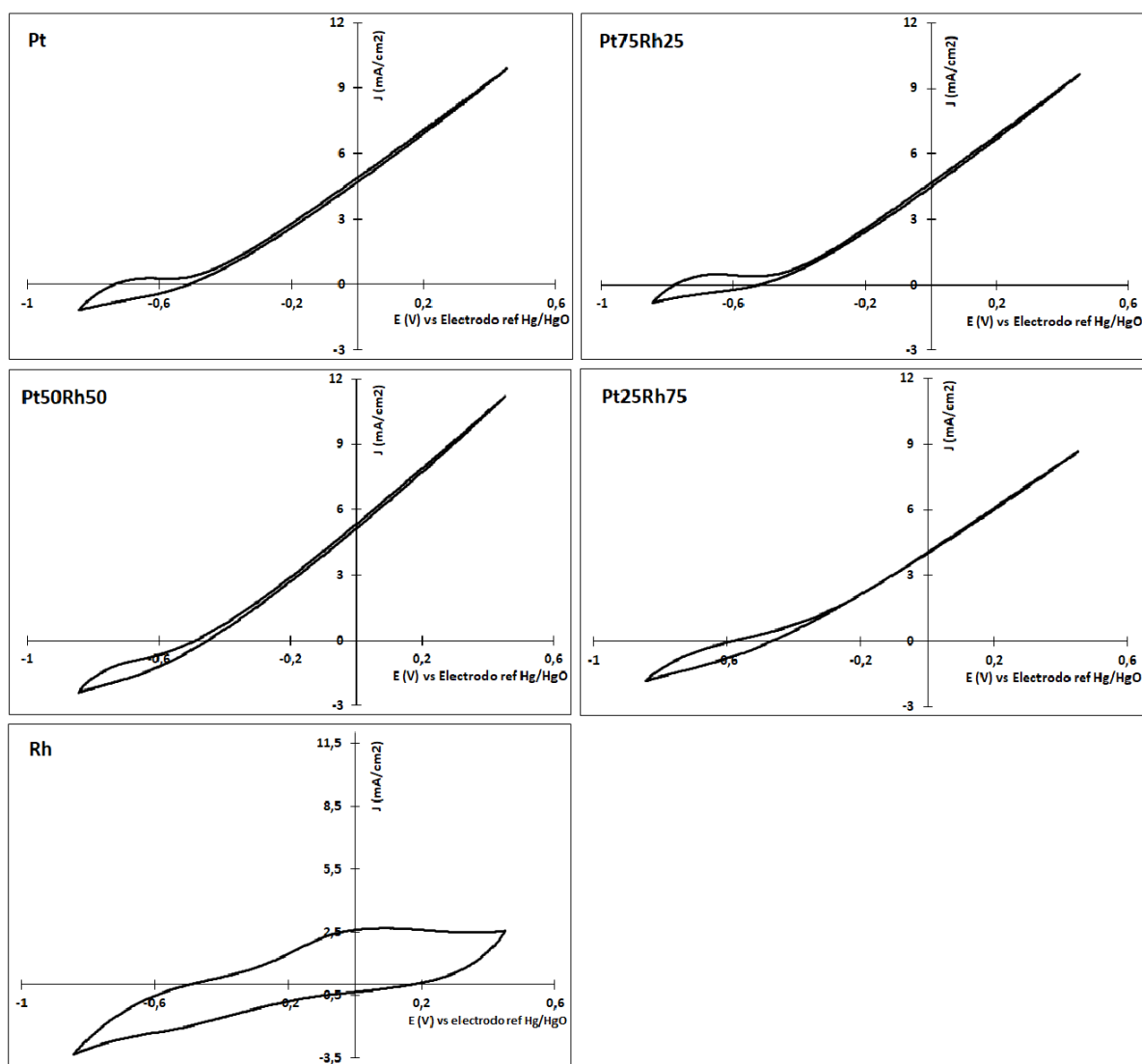


Figura 5.7. Voltagramas obtenidos para la caracterización de los diferentes electrodos en la disolución de glicerol 0.1 M + NaOH 0.1 M.

Tal y como se presenta en la figura, todos los electrodos que poseen platino presentan un perfil voltamétrico y una corriente de pico similares, esto vendría a indicar que la capacidad catalítica de estos electrodos debe ser muy parecida. Por el contrario, la señal obtenida para el electrodo de rodio no muestra pico alguno, lo que vendría a suponer que el rodio no presenta actividad catalítica en la electrooxidación del glicerol.

El hecho de que la variación en la composición de rodio en los diferentes electrodos no haga variar su señal voltamétrica podría indicar que el rodio no altera la ruta catalítica del platino en el proceso de electrólisis del glicerol. Todas estas suposiciones deberían confirmarse con los resultados obtenidos en la electrólisis.

iv) *Cronoamperometrías*

A continuación, se muestran las curvas obtenidas en las cronoamperometrías realizadas para los diferentes electrodos.

En ellas se puede apreciar como el rodio tiene una caída de potencial muy grande, lo que indicaría que no presenta actividad catalítica. En cuanto a los demás electrodos, apreciamos unas señales adecuadas para un proceso catalítico y que son similares entre sí, aunque destaca la señal que presenta el electrodo donde platino y rodio se encuentran en la misma composición.

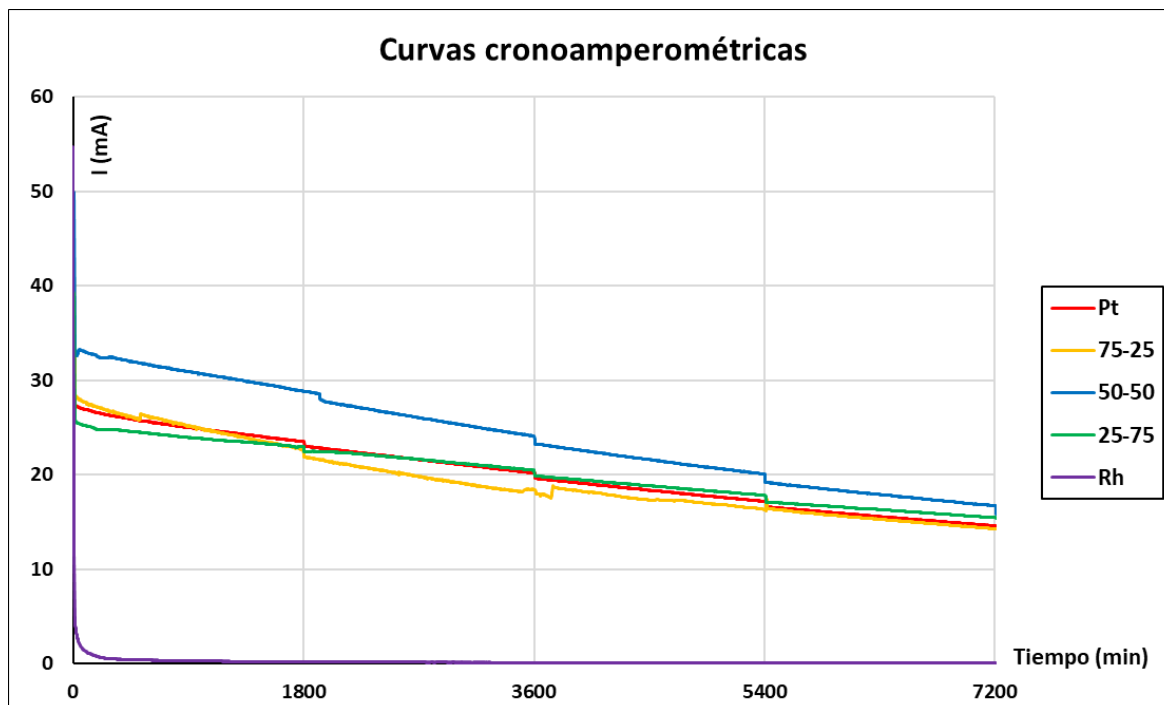


Figura 5.8. Señales obtenidas en las cronoamperometrías realizadas para los electrodos.

5.4. *Electrólisis del glicerol en medio alcalino*

Como ya se ha comentado se va a analizar la presencia de 11 compuestos. En la figura 5.9 se muestra el espectro cromatográfico obtenido para el multipatrón empleado en el HPLC donde se puede ver el tiempo de retención al que aparece la señal de cada una de las moléculas.

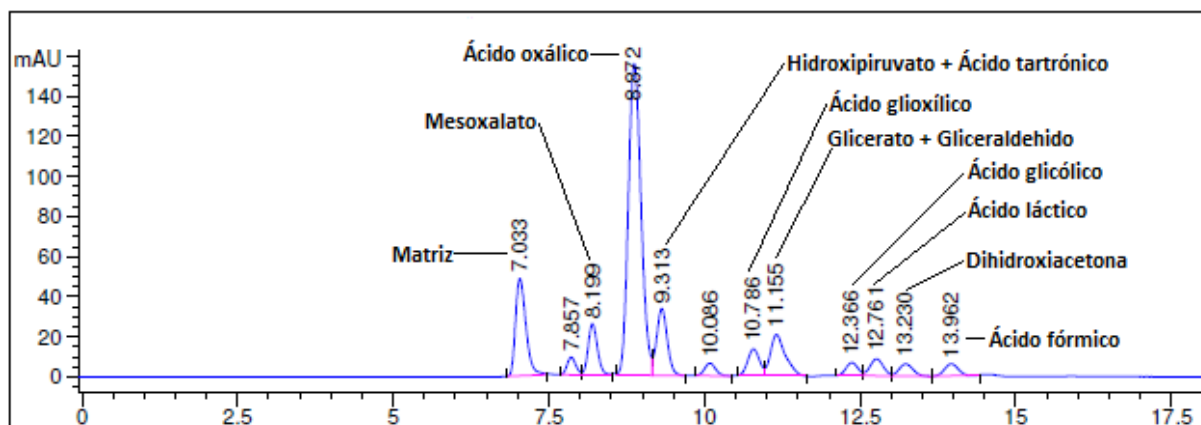


Figura 5.9. Espectro cromatográfico del multipatrón empleado.

Si se analiza el espectro puede observarse que existen 2 picos donde se solapan las señales de 2 compuestos en cada una de ellas. Esas señales son las de hidroxipiruvato y ácido tartrónico a un tiempo de retención de 9.313 minutos y las de glicerato y gliceraldehído a un tiempo de retención de 11.155 minutos. Como consecuencia de lo anterior no podremos asegurar que si aparece un pico a uno de esos tiempos se hayan detectado uno o ambos compuestos.

Además, aparecen dos picos que no se han señalado en el espectro y que presentan un tiempo de retención de 7.857 y de 10.086 minutos que corresponden un compuesto que no se ha conseguido identificar y a impurezas de ácido glioxílico, respectivamente.

A continuación, se adjuntan los resultados obtenidos en el análisis de las alícuotas tomadas en las electrólisis realizadas para cada electrodo. Se optado por no mostrar la señal del mesoxalato ya que no ha sido detectado en ninguna muestra.

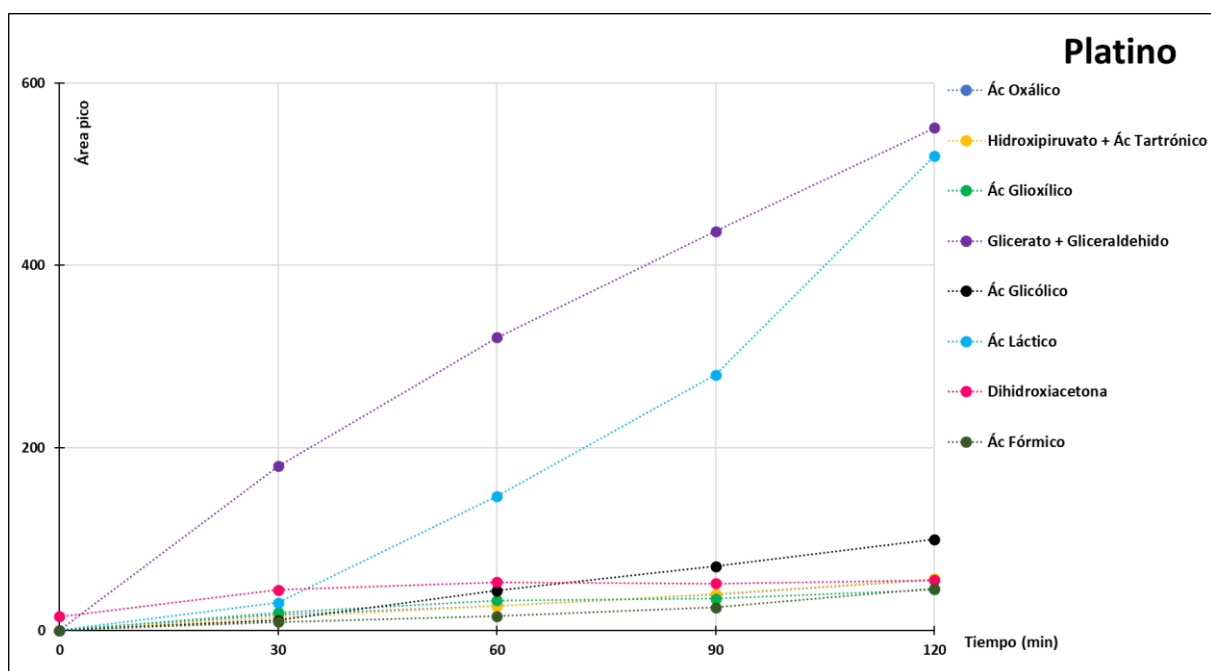


Figura 5.10. Relación del área obtenida de los diferentes analitos en función del tiempo de electrólisis para el electrodo de platino.

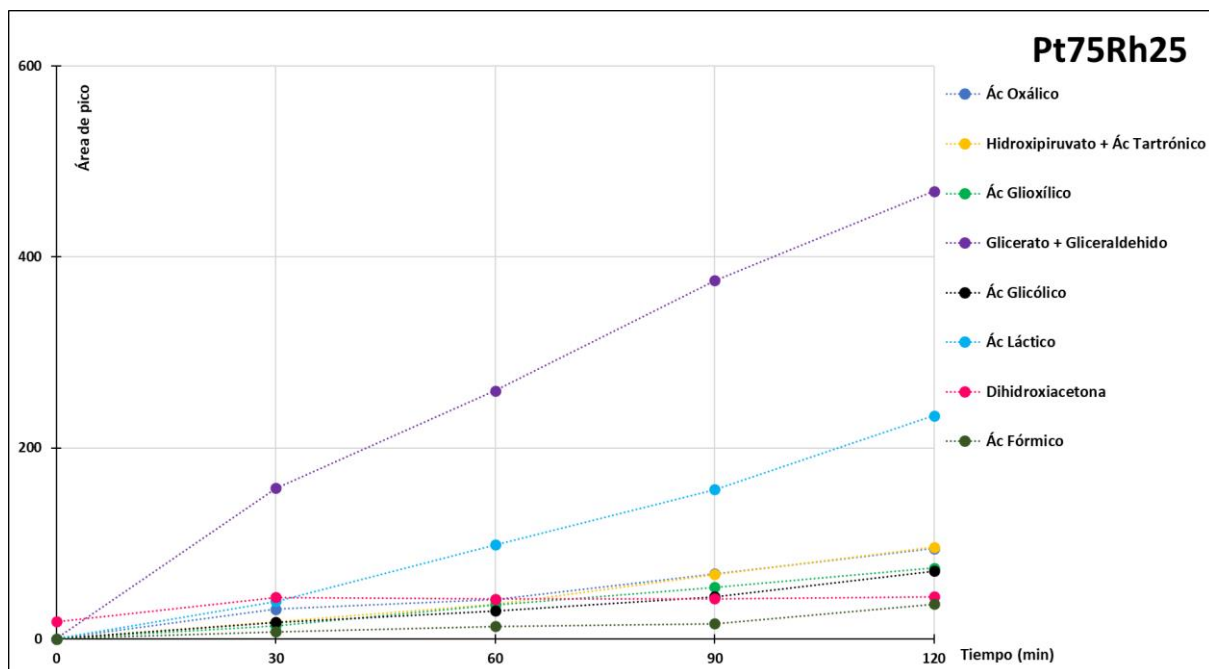


Figura 5.11. Relación del área obtenida de los diferentes analitos en función del tiempo de electrólisis para el electrodo de Pt75Rh25.

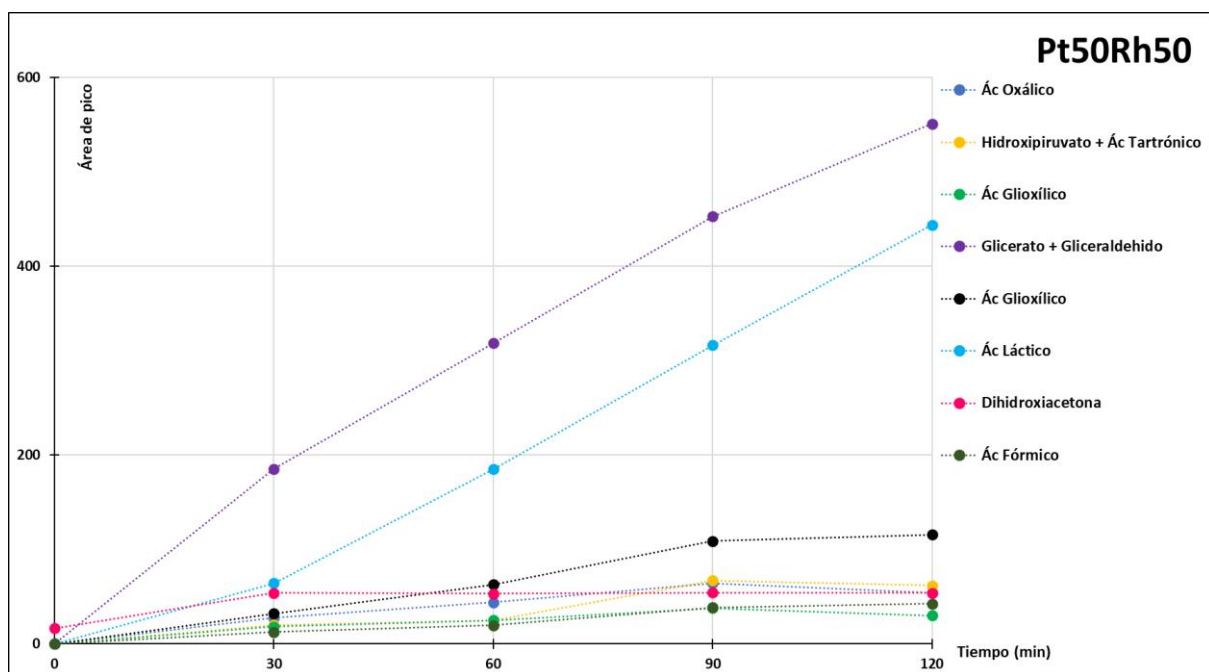


Figura 5.12. Relación del área obtenida de los diferentes analitos en función del tiempo de electrólisis para el electrodo de Pt50Rh50.

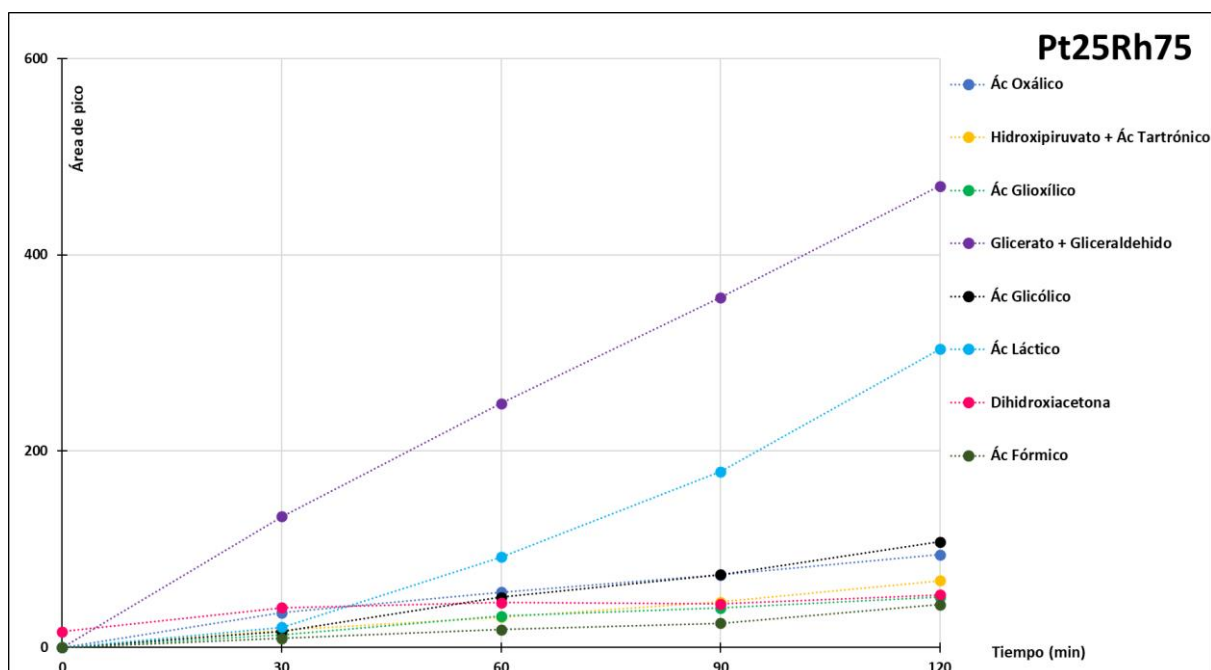


Figura 5.13. Relación del área obtenida de los diferentes analitos en función del tiempo de electrólisis para el electrodo de Pt25Rh75.

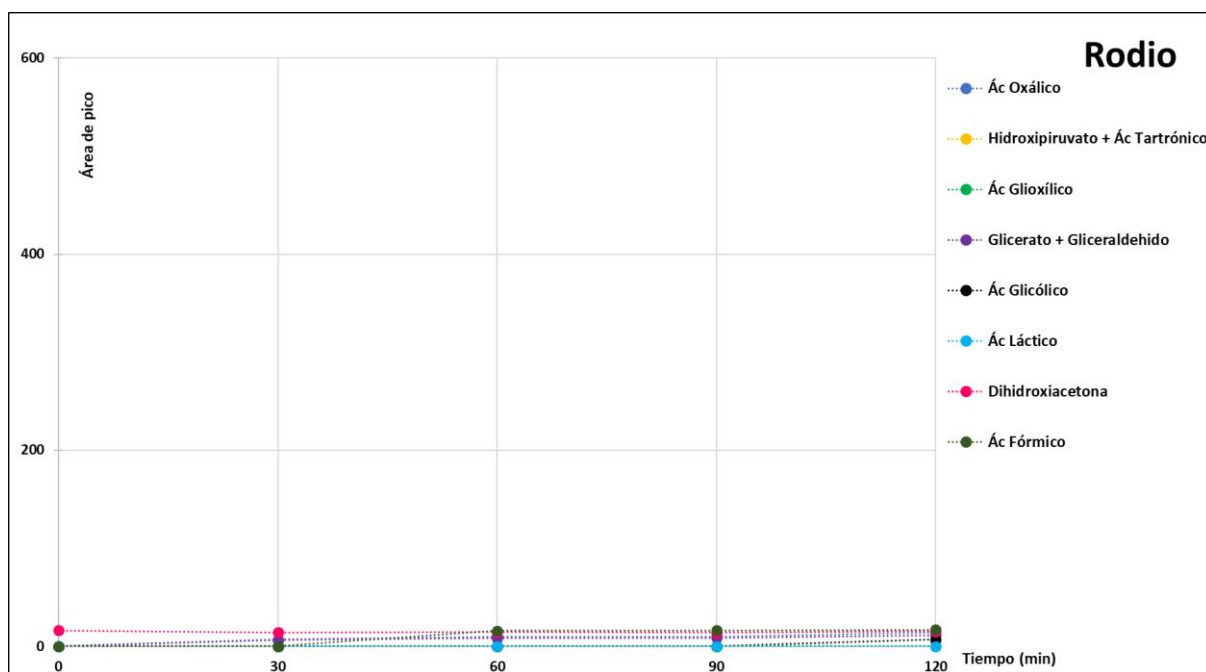


Figura 5.14. Relación del área obtenida de los diferentes analitos en función del tiempo de electrólisis para el electrodo de rodio.

A la vista de estos resultados se puede concluir que por norma general todos los productos aumentan su área de pico con respecto al tiempo de electrólisis. Por ello se ha optado por hacer un tratamiento de los datos que muestre el área de producto obtenida a los 120 minutos para cada electrodo con el fin de poder comparar de manera visual la tendencia que presenta cada uno de los electrodos en la electrocatálisis.

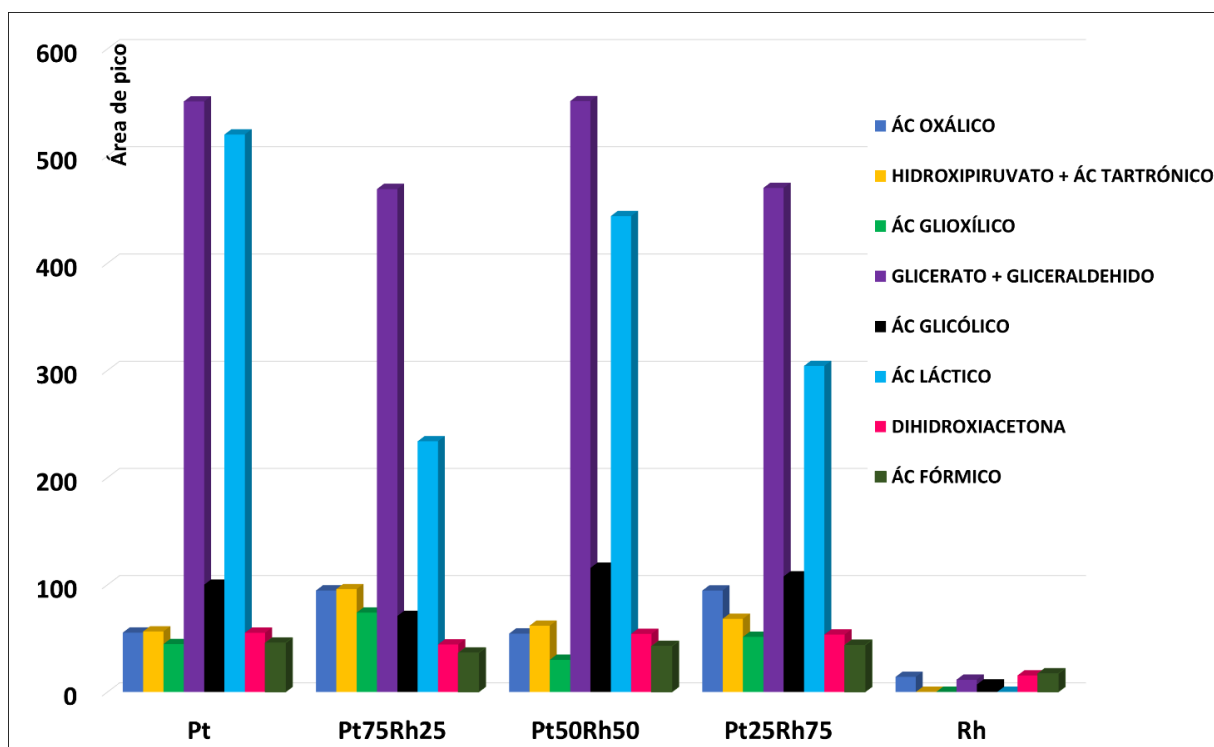


Figura 5.15. Relación entre el área obtenida para los diferentes analitos por cada electrodo a los 120 minutos de la electrólisis.

6. Análisis y discusión de resultados

Los resultados obtenidos muestran que el platino es un metal altamente catalítico a la electrooxidación del glicerol, algo que no ocurre con el rodio. Pues en este último caso se demuestra que es menos mucho activo para el proceso de electrooxidación del glicerol al potencial estudiado.

Además, los resultados para los diferentes electrodos donde aparece el platino como catalizador arrojan tendencias similares, es por ello que se puede afirmar que la incorporación de rodio no parece cambiar la ruta de oxidación de glicerol, pues solamente cuando la composición del electrodo es de rodio al 100% los resultados obtenidos varían demostrándose que el proceso es mucho menos activo.

A la hora de analizar los resultados obtenidos en la electrólisis del glicerol es fundamental diferenciar los productos en función del número de carbonos que presentan y del tipo de alcohol que se oxida. Hay que tener presente que por lo general se requiere de mayor energía para oxidar un alcohol secundario que en comparación con un alcohol primario.

Así pues, en los resultados se ha obtenido en mayor proporción tres moléculas de 3 C que son el gliceraldehído, glicerato y ácido láctico. Todas ellas provienen de la oxidación de un alcohol primario.

Aunque en menor proporción también hemos obtenido ácido tartrónico y dihidroxiacetona. Aunque la señal del hidroxipiruvato aparece solapada con la del ácido tartrónico creo que el pico obtenido corresponde únicamente al ácido tartrónico, los motivos de esta afirmación se explicarán más adelante.

Por tanto, considero que no se ha obtenido hidroxipiruvato y además tampoco se ha detectado la presencia de ácido mesoxálico. Esto tiene lógica, pues ambos compuestos provienen de la oxidación de un alcohol secundario.

En cuanto a los compuestos de 2 C se han detectado los tres compuestos que se han preparado como patrón: ácido glicólico, ácido oxálico y ácido glioxílico. Además, se ha detectado la presencia de un compuesto de 1 C, el ácido fórmico. Esto indica que a lo largo de la electrólisis se ha producido la ruptura de un enlace C-C.

Mediante el análisis de los resultados obtenidos y en consecuencia con otros experimentos similares consultados en bibliografía se propone la siguiente ruta de reacción para el experimento de electrooxidación del glicerol en medio alcalino con los electrocatalizadores empleados.

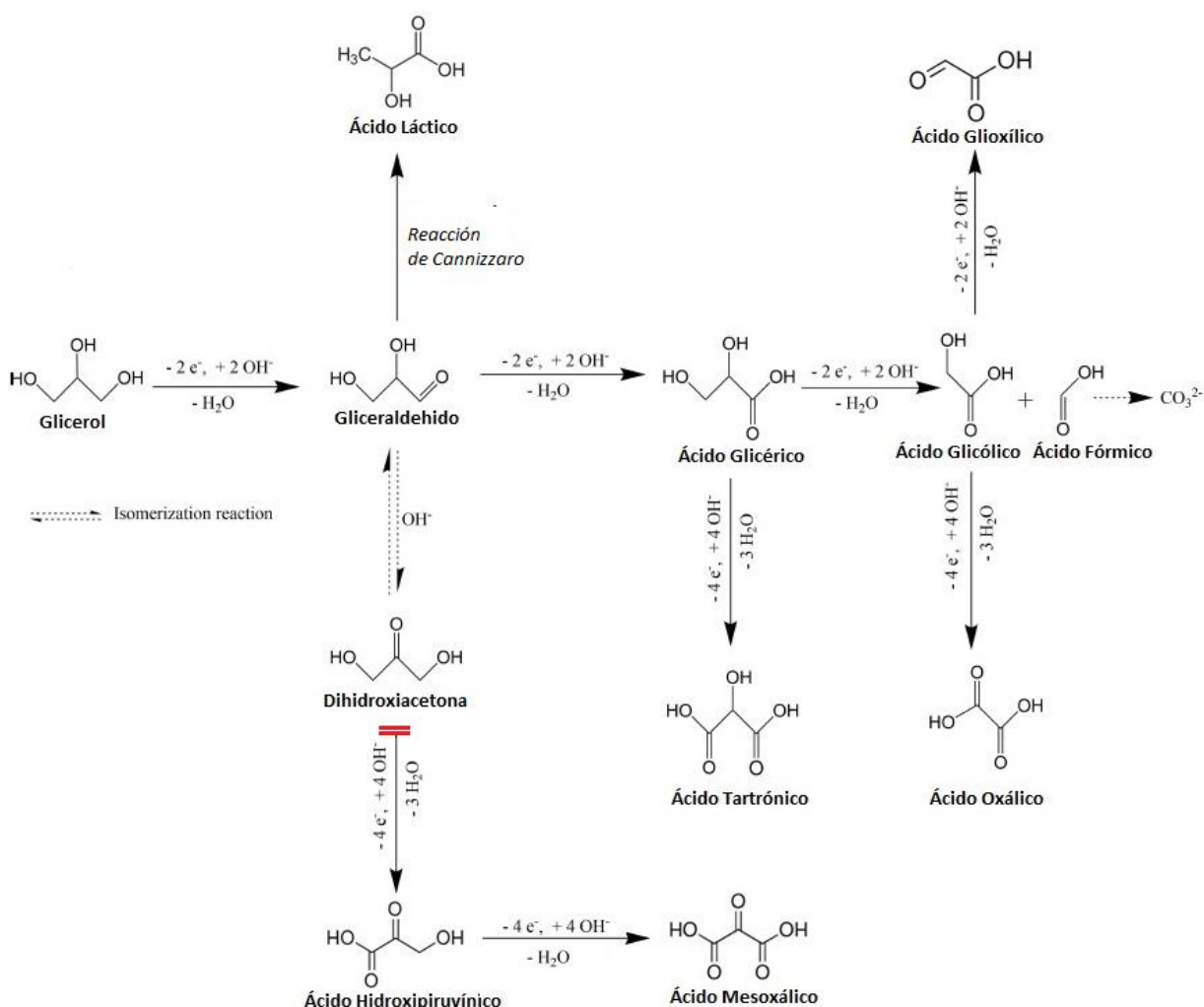


Figura 6.1. Ruta de reacción propuesta para la electrooxidación del glicerol en medio alcalino. ^{33,4,34,5,}

La ruta de reacción propuesta se centra en una única etapa inicial de oxidación del glicerol a través de la oxidación de un alcohol primario para dar lugar a gliceraldehído.³⁴ A partir de aquí el gliceraldehído se puede transformar en 3 productos:

- i) Dihidroxiacetona: aunque bien es cierto que en algunos artículos se destaca que este compuesto puede obtenerse directamente de la etapa inicial de oxidación del glicerol se requieren de potenciales más elevados para conseguir oxidar un alcohol secundario.⁴ Es por esto que opto por la hipótesis de la reacción de isomerización del gliceraldehído como medio para la obtención de este compuesto.³⁴

Una posterior oxidación de la dihidroxiacetona podría dar lugar a hidroxipiruvato (o ácido hidroxipirúvico) y posteriormente al ácido mesoxálico, pero estas etapas solo se han demostrado con catalizadores de oro⁴, por lo que descarto que en el experimento se obtengan ambos compuestos.

- ii) Ácido láctico: el gliceraldehído en medio básico se transforma en un ácido carboxílico a través de la reacción de Cannizzaro.³³ Por tanto, el ácido láctico no se obtiene directamente del proceso electrocatalítico, sino que tiene lugar en una reacción posterior del gliceraldehído en el seno de la disolución como consecuencia del medio de reacción alcalino.
- iii) Ácido glicérico, o su anión glicerato: se obtiene a través de la oxidación del gliceraldehído lo que le conlleva la pérdida de 2 electrones.

El glicerato es un producto que se ha obtenido mayoritariamente y que continúa el proceso de electrooxidación dando lugar a dos productos:

- i) Ácido tartrónico: se obtiene de la oxidación completa del carbono restante en la molécula de ácido glicérico a través de la pérdida de 4 electrones.
- ii) Ácido glicólico: se obtiene como resultado de la ruptura del enlace C-C en la molécula de ácido glicérico. Esta es la primera etapa en la que obtenemos un compuesto de 2 C, por lo que su presencia indica que se genera la ruptura de un enlace C-C al potencial aplicado en la electrólisis.
- iii) Ácido fórmico: obtenido como producto de la ruptura del enlace C-C. Este compuesto podría dar lugar a iones carbonato, pero no podemos confirmar esta afirmación puesto que no se ha analizado su presencia en el medio.

Como último paso en la ruta de reacción propuesta tenemos el ácido glicólico que es capaz de transformarse en dos compuestos de 2 C:

- i) Ácido glioxílico: a través de la oxidación parcial del ácido glicólico, lo que le conlleva la pérdida de 2 electrones.
- ii) Ácido oxálico: a través de la oxidación completa del ácido glicólico requiriendo la pérdida de 4 electrones.

Como conclusión a este apartado me gustaría señalar que los resultados obtenidos muestran que la ruta de reacción generada por estos catalizadores en las condiciones estudiadas se encamina con preferencia hacia la formación de ácido láctico. Las cantidades de ácido láctico y de su precursor, gliceraldehído, sumadas representan una parte mayoritaria del conjunto total de los productos obtenidos. Por ello, el trabajo que se ha llevado a cabo nos arroja hacia el punto de partida de nuevos estudios que confirmen estos resultados y que se encarguen de ajustar los parámetros y las condiciones para aumentar la selectividad de la reacción hacia el ácido láctico.

7. Conclusiones

De los resultados obtenidos se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- i) Se comprueba que el platino resulta un catalizador muy eficiente para la reacción de electrooxidación del glicerol en medio alcalino en las condiciones estudiadas.
- ii) Se demuestra que el rodio no presenta actividad catalítica para la electrooxidación del glicerol en las condiciones estudiadas.
- iii) Se demuestra que la inclusión de rodio en catalizadores de platino no resulta beneficiosa, ya que:
 - No se altera significativamente el mecanismo de oxidación del glicerol llevado a cabo por el platino.
 - Se aumentan los costes de fabricación de los electrodos, pues el precio del rodio en la actualidad es más elevado que el del platino.
- iv) Se manifiesta que al potencial estudiado (0.9 V vs RHE) se puede generar la ruptura del enlace C-C, pero no se produce la oxidación de alcoholes secundarios.
- v) Se evidencia que la reacción en las condiciones estudiadas puede ser un buen método de partida para futuras investigaciones en las que se desee estudiar la transformación del glicerol hacia ácido láctico.

8. Bibliografía

- (1) Reátegui Romero, W.; Salas Barrera, F. J. Estudio del Proceso de Transesterificación para la Obtención de Biodiésel a Partir del Aceite de Palma en un Reactor de Lotes. *Prod. + Limpia* **2013**, 8 (1), 119–134.
- (2) Dodekatos, G.; Schünemann, S.; Tüysüz, H. Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation. *ACS Catal.* **2018**, 8 (7), 6301–6333.
- (3) Martins, C. A.; Fernández, P. S.; Camara, G. A. Alternative Uses for Biodiesel Byproduct: Glycerol as Source of Energy and High Valuable Chemicals. *Green Energy Technol.* **2018**, 0 (7), 159–186.
- (4) Coutanceau, C.; Baranton, S.; Kouamé, R. S. B. Selective Electrooxidation of Glycerol into Value-Added Chemicals: A Short Overview. *Front. Chem.* **2019**, 7 (FEB), 1–15.
- (5) Fan, L.; Liu, B.; Liu, X.; Senthilkumar, N.; Wang, G.; Wen, Z. Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation. *Energy Technol.* **2021**, 9 (2).

- (6) OCDE/FAO. *Perspectivas Agrícolas 2017-2026*; OECD publishing; 2017.
- (7) Luo, X.; Ge, X.; Cui, S.; Li, Y. Value-Added Processing of Crude Glycerol into Chemicals and Polymers. *Bioresour. Technol.* **2016**, *215*, 144–154.
- (8) Kong, P. S.; Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W. Conversion of Crude and Pure Glycerol into Derivatives: A Feasibility Evaluation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *63*, 533–555.
- (9) Alaba, P. A.; Lee, C. S.; Abnisa, F.; Aroua, M. K.; Cognet, P.; Pérès, Y.; Wan Daud, W. M. A. A Review of Recent Progress on Electrocatalysts toward Efficient Glycerol Electrooxidation. *Rev. Chem. Eng.* **2020**, *36*, 1–34.
- (10) Arechederra, R. L.; Treu, B. L.; Minteer, S. D. Development of Glycerol/O₂ Biofuel Cell. *J. Power Sources* **2007**, *173* (1), 156–161.
- (11) Martins, C. A.; Ibrahim, O. A.; Pei, P.; Kjeang, E. In Situ Decoration of Metallic Catalysts in Flow-through Electrodes: Application of Fe/Pt/C for Glycerol Oxidation in a Microfluidic Fuel Cell. *Electrochim. Acta* **2019**, *305*, 47–55.
- (12) Sangkheaw, P.; Therdthianwong, S.; Therdthianwong, A.; Wongyao, N.; Yongprapat, S. Enhancement of Anode Performance for Alkaline-Acid Direct Glycerol Fuel Cells. *Renew. Energy* **2020**, *161*, 395–407.
- (13) Bai, J.; Huang, H.; Li, F. M.; Zhao, Y.; Chen, P.; Jin, P. J.; Li, S. N.; Yao, H. C.; Zeng, J. H.; Chen, Y. Glycerol Oxidation Assisted Electrocatalytic Nitrogen Reduction: Ammonia and Glyceraldehyde Co-Production on Bimetallic RhCu Ultrathin Nanoflake Nanoaggregates. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (37), 21149–21156.
- (14) Wang, Y.; Li, L.; Hu, L.; Zhuang, L.; Lu, J.; Xu, B. A Feasibility Analysis for Alkaline Membrane Direct Methanol Fuel Cell: Thermodynamic Disadvantages versus Kinetic Advantages. *Electrochem. commun.* **2003**, *5* (8), 662–666.
- (15) Kwon, Y.; Lai, S. C. S.; Rodriguez, P.; Koper, M. T. M. Electrocatalytic Oxidation of Alcohols on Gold in Alkaline Media: Base or Gold Catalysis? *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (18), 6914–6917.
- (16) Gomes, J. F.; Martins, C. A.; Giz, M. J.; Tremiliosi-Filho, G.; Camara, G. A. Insights into the Adsorption and Electro-Oxidation of Glycerol: Self-Inhibition and Concentration Effects. *J. Catal.* **2013**, *301*, 154–161.
- (17) Antolini, E. Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Media and Alkaline Direct Glycerol Fuel Cells. *Catalysts* **2019**, *9* (12).
- (18) Zhou, Y.; Shen, Y.; Xi, J. Seed-Mediated Synthesis of Pt_xAu_y@Ag Electrocatalysts for the Selective Oxidation of Glycerol. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *245* (January), 604–612.
- (19) Li, N.; Xia, W. Y.; Xu, C. W.; Chen, S. Pt/C and Pd/C Catalysts Promoted by Au for Glycerol and CO Electrooxidation in Alkaline Medium. *J. Energy Inst.* **2017**, *90* (5), 725–733.
- (20) Garcia, A. C.; Ferreira, E. B.; Silva de Barros, V. V.; Linares, J. J.; Tremiliosi-Filho, G. PtAg/MnO_x/C as a Promising Electrocatalyst for Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Medium. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *793*, 188–196.
- (21) Li, Y.; Zaera, F. Sensitivity of the Glycerol Oxidation Reaction to the Size and Shape of the Platinum Nanoparticles in Pt/SiO₂ Catalysts. *J. Catal.* **2015**, *326*, 116–126.
- (22) Kwon, Y.; Koper, M. T. M. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (13), 5420–5424.
- (23) Oliveira, V. L.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Tremiliosi-Filho, G.; Kokoh, K. B. Glycerol Oxidation on Nickel Based Nanocatalysts in Alkaline Medium - Identification of the Reaction Products. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *703*, 56–62.
- (24) Oliveira, V. L.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Tremiliosi-Filho, G.; Kokoh, K. B. Studies of the Reaction Products Resulted from Glycerol Electrooxidation on Ni-Based Materials in Alkaline Medium. *Electrochim. Acta* **2014**, *117*, 255–262.
- (25) Han, J.; Kim, Y.; Kim, H. W.; Jackson, D. H. K.; Lee, D.; Chang, H.; Chae, H. J.; Lee, K. Y.; Kim, H. J. Effect of Atomic-Layer-Deposited TiO₂ on Carbon-Supported Ni Catalysts for Electrocatalytic Glycerol Oxidation in Alkaline Media. *Electrochem. commun.* **2017**, *83*, 46–50.
- (26) Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Montiel, V.; Aldaz, A. Electrochemical Characterization of Platinum-Ruthenium Nanoparticles Prepared by Water-in-Oil Microemulsion. *Electrochim. Acta* **2004**, *49* (28), 5079–5088.
- (27) Solla-Gullon, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Sanchez-Sanchez, C. M.; Exposito, E.; Montiel, V.; Aldaz, A. Electrochemistry of Nanoparticles Prepared in Water-in-Oil Microemulsions. **2004**, 103–112.

- (28) Solla-Gullón, J. Caracterización y Comportamiento Electroquímico de Nanopartículas Metálicas Preparadas en Microemulsión. Tesis doctoral, Universidad de Alicante, 2003.
- (29) Jukk, K.; Kongi, N.; Tammeveski, K.; Arán-Ais, R. M.; Solla-Gullón, J.; Feliu, J. M. Loading Effect of Carbon-Supported Platinum Nanocubes on Oxygen Electroreduction. *Electrochim. Acta* **2017**, *251*, 155–166.
- (30) Sáez, A.; Expósito, E.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Aldaz, A. Bismuth-Modified Carbon Supported Pt Nanoparticles as Electrocatalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells. *Electrochim. Acta* **2012**, *63*, 105–111.
- (31) Vidal-Iglesias, F. J. Estudio de la Electrooxidación de Amoníaco en Medio Básico sobre Platino: Superficies Bien Definidas y Nanopartículas. Tesis doctoral, Universidad de Alicante, 2005.
- (32) Wang, Z. L. *Characterization of Nanophase Materials*; Wiley-VCH, 2001.
- (33) Li, T.; Harrington, D. A. An Overview of Glycerol Electrooxidation Mechanisms on Pt, Pd and Au. *ChemSusChem* **2021**, *14* (6), 1472–1495.
- (34) Zhou, Y.; Shen, Y.; Piao, J. Sustainable Conversion of Glycerol into Value-Added Chemicals by Selective Electro-Oxidation on Pt-Based Catalysts. *ChemElectroChem* **2018**, *5* (13), 1636–1643.